

MIGUEL KATZ

**TEMAS DE
QUÍMICA
FÍSICA**



ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA

TEMAS DE QUÍMICA FÍSICA

MIGUEL KATZ

TEMAS DE QUÍMICA FÍSICA



ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA

BUENOS AIRES

Katz, Miguel

Temas de Química Física. 1ª Edición

1a ed . - Buenos Aires : Asociación Química Argentina, 2017.

Sánchez de Bustamante 1749 C1425DUI

Ciudad Autónoma de Buenos Aires. República Argentina.

Tel-Fax (14 11) 4822 4886

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN: 978-987-46579-4-7

CDD 540

Libro de edición electrónica

Hecho en la República Argentina

Hecho el depósito de la Ley 11.723

Derechos reservados

Agradecimientos:

A la Asociación Química Argentina en las personas de su Presidente, Dr. Eduardo A. Castro, su Vicepresidente Dra. Noemí Valsøe de Reca y de su Responsable de la División de Educación, Dra. Lydia Galagovsky

A la memoria del Dr. Naum Mittelman (el Doc), quien me inculcó la costumbre de mirar la Ciencia con ojo crítico.

PRÓLOGO

Uno de los objetivos de enseñar ciencia es ayudar a pensar los procesos que encierran y explican los fenómenos que nos rodean, aprender a *mirar con ojo crítico*. El entusiasmo que tenemos los que disfrutamos de aprender Química aumenta cuando va también íntimamente ligado al hecho de enseñar, transmitir, hacer conocer a otros aquellos contenidos que nos han cautivado. Se podría asemejar a hacer un viaje: cuando viajamos podemos visitar hermosos lugares del mundo, ver obras de arte maravillosas, obras arquitectónicas sobresalientes; los viajes nos pueden transportar en el tiempo y la historia. Y muchas veces quienes experimentamos el viaje deseamos poder compartir esos momentos con amigos, o con personas que sabemos que también los disfrutarían.

A quienes nos gusta y disfrutamos de la Fisicoquímica nos puede pasar algo semejante cuando la enseñamos, cuando aprendemos, o cuando disfrutamos de escribir o leer un libro sobre el tema.

Desde hace más de cien años las investigaciones en Fisicoquímica fueron desarrollándose sobre temas en los que la física y la química solapan sus intereses. Hoy en día, los libros de Fisicoquímica abarcan una gran amplitud de temas, que pueden ser analizados desde una mirada teórica o práctica.

Los temas de Fisicoquímica interesan a quienes estudian medicina, biología, botánica, ingeniería, medioambiente, cosmética, desarrollo de nuevos medicamentos, de nuevos materiales, etc. La diversidad de intereses se va agigantando en este siglo XXI prometedor de grandes cambios.

La Fisicoquímica les da a los estudiantes una amplia formación porque su esencia es la búsqueda de modelos interpretativos que luego pueden utilizarse en una variedad de aplicaciones. Tengamos en cuenta que se trata del estudio y la modelización de cómo se comporta la materia en un nivel atómico molecular, cómo ocurren las reacciones químicas, cómo podemos hacer para modificarlas y generar materiales novedosos.

El objetivo de la Fisicoquímica es la modelización de contenidos específicos, pero también es el desarrollo de estrategias teóricas que mediante la creación de entes y procesos puedan justificar hechos macroscópicos y experimentales; y es también la invitación a encontrar argumentos matemáticos que los interpreten.

El Dr. Miguel Katz pone en nuestras manos su libro de Fisicoquímica. Él, que tiene muchos años enseñando y disfrutando de enseñar, nos pasa su legado en este escrito para que muchos podamos disfrutar de desentrañar temas interesantes, que nos ayuden a entender mejor cuestiones... ¡que no son fáciles, ni evidentes! El Dr. Katz nos invita a hacer un maravilloso viaje que puede enriquecernos y, a la vez, ayudarnos a compartir con otros estos saberes.

A través de los diferentes capítulos, el Profesor Katz desarrolla cuidadosamente cada uno de los muchos temas que la materia abarca. Nos ofrece ejemplos, preguntas, problemas, algunas soluciones que ilustran y aclaran temas, ayudando a su comprensión.

Las tablas de datos o apéndices con detalles matemáticos nos permiten tener a la mano los datos necesarios para poder seguir el texto, las preguntas y los problemas.

El Dr. Katz, nos ofrece una obra completísima, detallada, que aporta excelente bibliografía en cada capítulo. Con su estilo, el Dr. Katz invita a viajar un poco más allá a los lectores inquietos que quieran saber algo más.

En este libro se pone de manifiesto que la larga experiencia del Dr. Katz le ha permitido recopilar una enorme cantidad de información como para ofrecernos una obra de esta magnitud. En cada tema hay algo de historia sobre quiénes realizaron los primeros trabajos — que se desarrollaron en el siglo XIX—, para llegar hasta nuestros días, mostrando que la colaboración entre hombres reflexivos ha conseguido avances en el conocimiento y la tecnología, lo cual nos ha conducido al progreso de la vida tal como la vemos en este siglo XXI.

En este libro encontramos los pilares y fundamentos de la Físicoquímica.

En estos tiempos de cambios rápidos, quien quiera avanzar y sumergirse en la actualidad desafiante que nos ofrecen los investigadores cada día podrá apoyarse en estas bases para lanzarse a buscar más: las conexiones que nos ofrece hoy la web nos permite tener a nuestro alcance publicaciones recientes y sitios de divulgación que se actualizan permanentemente y nos cuentan lo nuevo sobre la entropía, los materiales que se desarrollan, la nanotecnología, cómo las burbujas benefician la ciencia, las tendencias más importantes (<http://axial.acs.org/top-trends-science/>).

Para la Asociación Química Argentina es un honor que la generosidad del Dr. Miguel Katz nos permita ofrecer a los lectores este cautivante y muy completo texto de Físicoquímica. Deseamos que todas las personas que se acerquen a su lectura lo disfruten y que su uso sea sinónimo de ese agradecimiento que el Dr Katz merece.

Dra. María Rosario Soriano

Octubre de 2017.

PREFACIO

A lo largo de estas páginas he intentado volcar mi experiencia en el dictado de Química Física a lo largo de mi carrera docente. A diferencia de otras disciplinas la Química Física requiere del estudiante conceptos bien precisos y unívocos a la vez que el manejo de herramientas de cálculo que, algunos casos, son bastante sofisticados.

Esta disciplina surgida en el último cuarto del siglo XIX, trata de exponer los fundamentos físicos de los conceptos químicos. Esos fundamentos son tan variados que abarcan temas de la Mecánica, el electromagnetismo, la Termodinámica, la Óptica y la Mecánica Cuántica. Por ello, sería ideal que el educando tuviese un manejo fluido de los contenidos de estas disciplinas. Si bien, en la mayoría de los cursos se requiere el conocimiento de muchos de esos contenidos, no ocurre lo mismo con los conceptos fundamentales de la Mecánica Cuántica, disciplina que se cursa al mismo tiempo o con posterioridad a Química Física. Es por ello que hemos incluido varios temas de Mecánica Cuántica no relativista, para la interpretación de las uniones químicas y, en aras de conservar cursantes, hemos excluido algunos temas, como la estructura electrónica de los metales, encarando su tratamiento físicoquímico desde el punto de vista cristalográfico.

Si bien por el sistema de correlatividades, el cursante de Química Física debe tener aprobada la cursada de Termodinámica, la introducción al curso trata de la energía libre, magnitud termodinámica que se aplica en muchos capítulos del curso.

El segundo capítulo trata de la físicoquímica de los sistemas abiertos, donde se desarrollan las propiedades parciales molares en general y el potencial químico en particular.

El tercer capítulo se ocupa de las características de algunos sistemas físicos en equilibrio., básicamente, equilibrios de distintas fases de una misma sustancia y de cómo varían esos equilibrios por modificación de las condiciones exteriores.

En el cuarto capítulo analizamos el concepto de fugacidad que permite aplicar las conclusiones de la Termodinámica a sistemas gaseosos cuyos comportamientos están alejados de la idealidad. Mediante los conceptos desarrollados en el capítulo anterior, mostramos que se puede hacer extensivo el concepto de fugacidad a fases condensadas en equilibrio.

El capítulo quinto, está dedicado al equilibrio químico, a la manera de evaluar constantes de equilibrio y a la posibilidad de predecir la ocurrencia o no de determinadas transformaciones químicas bajo ciertas condiciones exteriores.

El capítulo siguiente se ocupa de las características de las soluciones, tanto de no electrolitos como de electrolitos y al estudio de las propiedades coligativas de las mismas. También se desarrolla con detalle la teoría de Debye Hückel.

En el capítulo séptimo se desarrollan los principales contenidos de la Electroquímica. Allí se estudia la conducción eléctrica en soluciones y la forma de generar FEM mediante reacciones químicas. Allí se describen los funcionamientos de las pilas y baterías más populares.

El capítulo siguiente se ocupa de los fenómenos físicos que se producen en las superficies de contacto entre dos medios. Se describen los fenómenos de tensión superficial, los agentes tensioactivos, los procesos de adsorción, los fenómenos electrocinéticos, y otras características que derivan de las condiciones superficiales de los medios.

En el capítulo noveno, explicamos que si bien la termodinámica puede predecir la ocurrencia o no de determinados procesos no puede establecer cuanto demorará dicho proceso en llevarse a cabo, por lo que se requiere de una disciplina auxiliar, la cinética química, para evaluar la duración del proceso de llevar a los reactantes en transformarse en productos. Se analizan las reacciones simples y las compuestas y mediante técnicas adecuadas se logran establecer ecuaciones de velocidad de los procesos químicos.

El capítulo siguiente está dedicado a la catálisis, es decir a las técnicas que se desarrollan para modificar las velocidades con que se producen las reacciones químicas. En este capítulo incluimos el análisis de los relojes químicos, sistemas que producen reacciones oscilantes que, alternativamente, llevan la reacción hacia la formación de productos, pero luego revierten el proceso para formar reactantes.

El undécimo capítulo trata del estado sólido de la materia. En él se incluyen las nociones generales de la Cristalografía y los métodos que se han descubierto que permiten calcular la distancia media entre las partículas que forman una red cristalina. Se incluye también una referencia a los llamados “cristales líquidos” que son sistemas líquidos que en un intervalo de temperatura, presentan anisotropía respecto de alguna, o algunas, de sus propiedades.

El capítulo duodécimo trata de las características de los sistemas coloidales, de la manera de preparar y purificar dispersiones coloidales, de las propiedades eléctricas de los soles, de las características de los geles y de las emulsiones.

En el capítulo siguiente nos introducimos en los conceptos básicos de la Mecánica Cuántica. Dado que el enorme éxito de esta disciplina se debe a que reemplazó las ecuaciones de la Mecánica por operadores matemáticos, el capítulo trata del álgebra de esos operadores para luego dar los postulados de esa disciplina y cómo, a partir de esos postulados se pueden encontrar las energías de ciertos sistemas ideales, como la de un oscilador armónico, de un rotor rígido, de una partícula moviéndose en una caja de la cual no puede salir y comprobar un resultado que sorprende: cuando un cuerpo tiene una restricción a su movimiento, su energía está cuantificada.

En el capítulo XIV se desarrolla el tratamiento matemático que permitió encontrar la energía de un átomo de hidrógeno y cómo esa energía se puede representar mediante cuatro números, llamados *número cuánticos*.

En el capítulo siguiente, se da un panorama de los métodos para encontrar la energía de átomos polielectrónicos. Dado que tanto en Mecánica Clásica como en Mecánica Cuántica es imposible

establecer simultáneamente y con exactitud la posición de tres o más cuerpos en movimiento, el ingenio ha permitidos desarrollar métodos aproximados para establecer la energía de interacción entre el núcleo y los electrones de un átomo polieletrónico. En este capítulo se desarrollan algunos de esos métodos.

El capítulo XVI, está dedicado a las uniones químicas. En él se analizan los métodos del enlace de valencia y del orbital molecular los que, con sucesivas correcciones y mejoras, permitieron calcular la energía que liga a los átomos, tanto en moléculas homonucleares como héteronucleares.

El último capítulo está dedicado a la Termodinámica Estadística. Se incluyen los meritorios intentos de Boltzmann por correlacionar estadísticamente las propiedades de sistemas de un gran número de partículas submicroscópicas con las propiedades macroscópicas de la materia y el método de los ensambles de Gibbs, que con el auxilio de de las energías calculadas mediante la Mecánica cuántica, permitieron establecer valores absolutos (y no variaciones) de las variables termodinámicas.

Miguel Katz

Octubre de 2017.

CONTENIDOS

I. LA ENERGÍA LIBRE		
1 – 1.	La función de trabajo	1
1 – 2.	La función energía libre	3
1 – 3.	Relaciones entre la función de trabajo y la energía libre	6
1 – 4.	Energía libre y función de trabajo en transformaciones isotérmicas	7
1 – 5.	Ecuaciones de Gibbs – Helmholtz	8
1 – 6.	Energía libre y condiciones de equilibrio	10
1 – 7.	Energía libre estándar de formación	13
1 – 8.	Variación de energía libre y de entropía en las reacciones químicas	16
1 – 9.	Fórmulas termodinámicas	21
	Referencias bibliográficas	23
	Cuestionario	24
	Ejercicios y problemas	25
II: TERMODINÁMICA DE SISTEMAS ABIERTOS		
2 – 1.	Propiedades termodinámicas y sistemas abiertos	27
2 – 2.	Propiedades parciales molares	27
2 – 3.	Significado físico de la propiedad parcial molar	29
2 – 4.	La energía libre parcial molar. El potencial químico	30
2 – 5.	Equilibrio en sistemas heterogéneos	31
2 – 6.	Relación entre el potencial químico de un componente en una mezcla y la temperatura	32
2 – 7.	Variación del potencial químico de un componente en una mezcla con la presión	34
	Referencias bibliográficas	36
	Cuestionario	37
	Ejercicios y problemas	38
III. EQUILIBRIO DE FASES		
3 – 1.	Introducción	39
3 – 2.	Equilibrios físicos en sistemas de un componente	39
3 – 3.	La ecuación de Clapeyron	42
3 – 4.	Equilibrios sólido - líquido	43
3 – 5.	Equilibrios líquido - vapor	43
3 – 6.	Equilibrios de transición cristalina	44

3 – 7.	La ecuación de Clausius – Clapeyron	44
3 – 8.	Integración de la ecuación de Clausius – Clapeyron	45
3 – 9.	Relación entre la presión de vapor y la temperatura	46
3 – 10.	La ecuación de Clausius – Clapeyron y la regla de Trouton	47
3 – 11.	Equilibrio sólido - vapor (volatilización)	47
3 – 12.	Dependencia de la presión de vapor de una sustancia con la presión total	49
3 – 13.	Condiciones de equilibrio en sistemas con más de un componente	51
3 – 14.	La regla de las fases	52
	Referencias bibliográficas	55
	Cuestionario	56
	Ejercicios y problemas	57
	IV. FUGACIDAD Y ACTIVIDAD	59
4 – 1.	Fugacidad	59
4 – 2.	Determinación de la fugacidad	61
4 – 3.	Determinación de la fugacidad de un gas a partir de la ecuación de estado	61
4 – 4.	Método generalizado para determinar fugacidades	63
4 – 5.	Dependencia de la fugacidad con la temperatura y la presión	64
4 – 6.	Fugacidad de líquidos y sólidos	65
4 – 7.	Soluciones gaseosas ideales	66
4 – 8.	Soluciones gaseosas reales	67
4 – 9.	Coefficiente de actividad	69
4 – 10.	Variación de la actividad con la temperatura y la presión	70
4 – 11.	Fugacidad en mezclas líquidas	71
4 – 12.	Actividad y coeficientes de actividad en soluciones líquidas	72
	Referencias bibliográficas	72
	Cuestionario	73
	Ejercicios y problemas	74
	V. ENERGÍA LIBRE Y REACCIONES QUÍMICAS	76
5 – 1.	Sistemas en equilibrio químico	76
5 – 2.	La constante de equilibrio	76
5 – 3.	Equilibrios químicos en fase gaseosa	78
5 – 4.	La aproximación de Lewis y Randall	79
5 – 5.	Constante de equilibrio en función de las concentraciones	79
5 – 6.	La ley de acción de masas	81
5 – 7.	Equilibrios químicos en sistemas homogéneos líquidos	82
5 – 8.	Equilibrios químicos en solución diluida	82
5 – 9.	Equilibrios químicos en sistemas heterogéneos	84
5 – 10.	Variación de energía libre asociada a una reacción química	85
5 – 11.	Energía libre estándar de reacción	86
5 – 12.	Energía libre y procesos espontáneos	88
5 – 13.	Variación de la constante de equilibrio con la presión	90
5 – 14.	Variación de la constante de equilibrio con la temperatura	91

5 – 15.	Reacciones en sistemas heterogéneos. Influencia de la temperatura	91
5 – 16.	Integración de la ecuación de van't Hoff	92
5 – 17.	Variación de la energía libre estándar con la temperatura	93
5 – 18.	Energía libre estándar y variación de entropía	93
5 – 19	La síntesis del amoníaco	94
	Referencias bibliográficas	97
	Cuestionario	98
	Ejercicios y problemas	99
	VI. TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES	101
6 – 1.	Soluciones de no electrolitos	101
6 – 2.	Ley de Raoult	101
6 – 3.	Soluciones ideales	102
6 – 4.	Propiedades de las soluciones ideales	103
6 – 5.	La ecuación de Duhem - Margules	105
6 – 6.	Aplicación de la ley de Raoult a los componentes de una solución ideal	107
6 – 7.	Equilibrio líquido-vapor en una solución.	108
6 – 8.	Variación de la composición de una solución ideal con la temperatura	110
6 – 9.	Solubilidad de gases en líquidos	112
6 – 10.	Variación de la solubilidad de un gas con la temperatura	113
6 – 11.	Ascenso ebulloscópico	114
6 – 12.	Descenso crioscópico	117
6 – 13	La presión osmótica	118
6 – 14.	Presión osmótica y concentración	121
6 – 15	Ecuación de van't Hoff	122
6 – 16.	Puntos de ebullición de soluciones ideales de dos componentes volátiles	123
6 – 17.	Soluciones de electrolitos	126
6 – 17.1	Electrolitos	127
6 – 18.	Actividades medias de los electrolitos	129
6 – 19.	Fuerza iónica de un electrolito	132
6 – 20.	Teoría de Debye – Hückel	133
6 – 21.	La ecuación de Onsager	142
6 – 22.	Fuerza iónica y coeficientes de actividad	144
	Referencias bibliográficas	145
	Cuestionario	146
	Ejercicios y problemas	148
	VII. ELECTROQUÍMICA	151
7 – 1.	Las leyes de la electrólisis de Faraday	151
7 – 2.	Migración de iones. Número de transporte	154
7 – 3.	Medición del número de transporte. Método de Hittorf	155
7 – 4.	El método de la frontera móvil	156
7 – 5.	Conductancia equivalente	158
7 – 6.	Teoría de la atracción interiónica	162
7 – 7.	Grado de disociación	163

7 – 8.	Conductancia independiente de los iones	164
7 – 9.	F.E.M. y su medición	165
7 – 10.	Pilas químicas y de concentración	166
7 – 11.	Pilas reversibles	167
7 – 12.	Variaciones de energía libre en pilas reversibles	170
7 – 13.	Potenciales de electrodos reversibles	171
7 – 14.	Pilas de concentración	173
7 – 15.	La pila Leclanché	174
7 – 16.	La batería de mercurio	175
7 – 17.	El acumulador de plomo	176
7 – 18.	La batería de litio	177
7 – 19.	Determinación del producto iónico del agua	178
	Referencias bibliográficas	180
	Cuestionario	181
	Ejercicios y problemas	183
	VIII. FÍSICOQUÍMICA DE SUPERFICIES	184
8 – 1.	Introducción	184
8 – 2.	Superficie, interfaz e interfase	184
8 – 3.	Importancia de las interfases	186
8 – 4.	Interfase líquido - gas	187
8 – 5.	Energía libre interfacial	190
8 – 6.	Dependencia de la tensión superficial con la temperatura y la presión	192
8 – 7.	Ecuación de Young – Laplace	194
8 – 8.	Capilaridad	196
8 – 9.	Ecuación de Kelvin	199
8 – 10.	Tensión superficial de soluciones	201
8 – 11.	Agentes tensioactivos	202
8 – 12.	La ley de Tate	202
8 – 13.	Determinación de la tensión superficial	203
8 – 14.	Tensión interfacial entre dos líquidos	207
8 – 15.	Adhesión y cohesión	208
8 – 16.	La ecuación de adsorción de Gibbs	209
8 – 17.	Exceso interfacial relativo	211
8 – 18.	Películas superficiales	213
8 – 19.	“Estado físico” de las capas monomoleculares	215
8 – 20.	Adsorción de sólidos	217
8 – 21.	Adsorción de gases	217
8 – 22.	Fenómenos eléctricos en las interfases. Doble capa eléctrica	221
8 – 23.	Efectos electrocinéticos	225
	Referencias bibliográficas	226
	Cuestionario	227
	Ejercicios y problemas	229

	IX. CINÉTICA QUÍMICA	231
9 – 1.	Cinética química	231
9 – 2.	Velocidad de reacción	232
9 – 3.	Medida de la velocidad de reacción	234
9 – 4.	Análisis de los resultados experimentales	235
9 – 5.	Factores que influyen en la velocidad de una reacción química dada	235
9 – 6.	Reacciones químicas en sistemas homogéneos. Orden y molecularidad	236
9 – 7.	Reacciones simples y compuestas	237
9 – 8.	Reacciones de primer orden	237
9 – 9.	Reacciones de segundo orden	239
9 – 10.	Degeneración del orden. Reacciones de seudoprimer orden	241
9 – 11.	Reacciones de tercer orden	242
9 – 12.	Reacciones que se producen en etapas	243
9 – 13.	Determinación del orden de reacción	244
9 – 14.	Reacciones compuestas	245
9 – 15.	Reacciones de equilibrio u opuestas	245
9 – 16.	Reacciones paralelas	247
9 – 17.	Reacciones consecutivas	249
9 – 18.	Reacciones en cadena	251
9 – 19.	Fisión nuclear	255
9 – 20.	Reacciones homogéneas en fase líquida	257
9 – 21.	Efecto de la temperatura sobre la velocidad de la reacción	258
9 – 22.	Velocidad de reacción y teoría del complejo activado	260
9 – 23.	Reacciones en soluciones de electrolitos. Efecto salino	262
	Referencias bibliográficas	265
	Cuestionario	266
	Ejercicios y problemas	267
	X: CATÁLISIS	269
10 – 1.	Catálisis	269
10 – 2.	Catálisis ácido – base	271
10 – 3.	Relaciones de Brønsted	272
10 – 4.	Catálisis enzimática	273
10 – 5.	Relojes químicos	277
10 – 6.	La reacción de Belousov - Zhabotinsky	282
10 – 7.	La reacción de Briggs - Rauscher	285
10 – 8.	El “brusselator”	289
10 – 9.	El “oregonator”	291
10 – 10.	Estructuras disipativas	293
10 – 11.	Reacciones oscilantes en sistemas biológicos	293
	Referencias bibliográficas	297
	Cuestionario	298
	Ejercicios y problemas	299
	XI. FISICOQUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO	301

11 – 1.	El estado sólido	301
11 – 2.	Cristales y estructura cristalina	302
11 – 3.	La celda elemental	303
11 – 4.	Leyes de la cristalografía	305
11 – 5.	Elementos de simetría	306
11 – 6.	Sistemas cristalinos	309
11 – 7.	Las "herramientas" para el desarrollo de la Cristalografía	317
11 – 8.	Los experimentos de Von Laue	318
11 – 9.	La ecuación de Bragg	319
11 – 10.	Cristales iónicos, moleculares, covalentes y metálicos	319
11 – 11.	Los cristales metálicos	326
11 – 12.	Estructuras cristalinas de algunos compuestos que contienen al menos un elemento metálico	334
11 – 13.	Cristales líquidos	335
	Referencias bibliográficas	340
	Cuestionario	341
	Ejercicios y problemas	343
	XII. EL ESTADO COLOIDAL	344
12 – 1.	El estado coloidal	344
12 – 2.	Preparación de dispersiones coloidales	345
12 – 3.	Purificación de las dispersiones coloidales	346
12 – 4.	Propiedades ópticas de los soles	347
12 – 5.	Movimiento browniano	347
12 – 6.	Propiedades eléctricas de los soles hidrófobos	348
12 – 7.	Precipitación de coloides por electrolitos	350
12 – 8.	Propiedades eléctricas de los soles liófilos, viscosidad y electroforesis	351
12 – 9.	Estabilidad de los soles liófilos	352
12 – 10.	Geles	352
12 – 11.	Emulsiones	353
	Referencias bibliográficas	356
	Cuestionario	357
	Ejercicios y problemas	358
	XIII. OPERADORES Y FUNCIONES DE ONDA	359
13 – 1.	Ecuaciones del movimiento de la Mecánica Clásica	359
13 – 2.	Coordenadas generalizadas	359
13 – 3.	El principio de mínima acción	360
13 – 4.	Principio de la relatividad de Galileo	363
13 – 5.	Función de Lagrange de una partícula libre	364
13 – 6.	Función de Lagrange para un sistema de partículas	366
13 – 7.	Ecuaciones de Hamilton	367
13 – 8.	Álgebra de operadores	371
13 – 9.	Valores propios y funciones propias	373

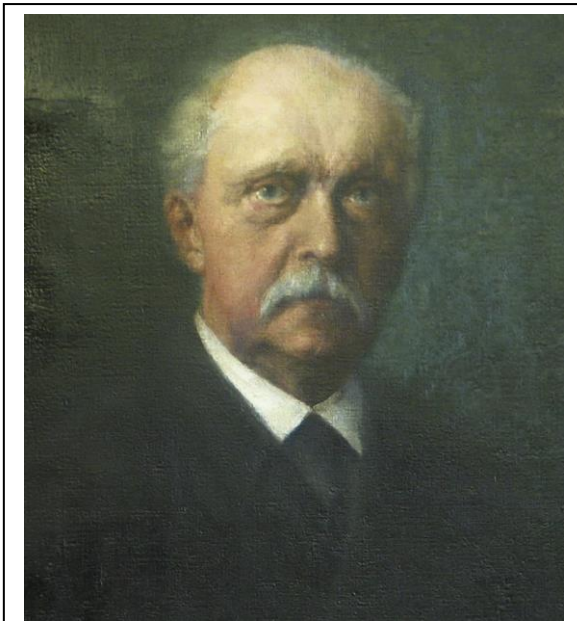
13 – 10.	El operador hamiltoniano	376
13 – 11.	Operadores hermíticos	378
13 – 12.	Funciones de buen comportamiento	379
13 – 13.	El oscilador armónico	381
13 – 14.	El desarrollo de la Mecánica Cuántica	383
13 – 15.	Postulados de la Mecánica Cuántica	384
13 – 16.	Teorema del desarrollo	386
13 – 17.	Partícula en una caja unidimensional	392
13 – 18.	Postulado de Born	399
13 – 19.	Principio de correspondencia de Bohr	406
13 – 20.	El efecto túnel	410
13 – 21.	Microscopios de sonda de barrido por efecto túnel	416
13 – 22.	El microscopio de fuerzas atómicas	419
13 – 23.	Degeneración de los niveles de energía	420
13 – 24.	Funciones de onda del oscilador armónico	427
13 – 25.	Momento angular	432
13 – 26.	Momento angular y números cuánticos	439
13 – 27.	El Campo de fuerzas central	443
13 – 28.	El problema de dos cuerpos	444
	La ecuación de onda para el movimiento interno	446
	El rotor rígido	449
	Interpretación vectorial de las funciones de onda	452
	Referencias bibliográficas	454
	Cuestionario	456
	Ejercicios y problemas	457
	Apéndice A.	459
	XIV. EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO	463
14 – 1.	Dificultades de la teoría de Bohr sobre el átomo de hidrógeno	463
14 – 2.	La ecuación de onda para el movimiento interno en un átomo de hidrógeno	463
14 – 3.	Solución de la ecuación Θ	468
14 – 4.	Solución de la ecuación R	469
14 – 5.	Las funciones de onda completas para el átomo de hidrógeno	474
14 – 6.	Recapitulación sobre el átomo de hidrógeno	477
14 – 7.	Significado de los números cuánticos en el átomo de hidrógeno	478
14 – 8.	Representación espacial de los orbitales	482
14 – 9.	Valores medios en Mecánica Cuántica	485
14 – 10.	Funciones de distribución	486
	Referencias bibliográficas	491
	Cuestionario	492
	Ejercicios y problemas	493
	Apéndice B	496
	XV. ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS	503

15 – 1.	Introducción	503
15 – 2.	Métodos aproximados	503
15 – 3.	El método de variación o método variacional	505
15 – 3.1.	Funciones variacionales lineales	509
15 – 4.	Método de perturbación	517
15 – 5.	Método de perturbación para sistemas en estados estacionarios.	518
15 – 6.	Método de perturbación para sistemas en estados estacionarios no degenerados.	519
15 – 7.	La energía del átomo de helio en su estado fundamental.	526
15 – 8.	Números cuánticos de spin.	529
15 – 9.	El principio de exclusión de Pauli.	531
15 – 10.	Determinantes de Slater.	535
15 – 11.	Acoplamiento L - S en átomos polielectrónicos.	538
15 – 12.	Regla de Hund (Máxima multiplicidad).	544
15 – 13.	Regla del Aufbau.	545
15 – 14.	Configuración electrónica y Tabla Periódica.	546
15 – 15.	El método del campo autoconsistente de Hartree – Fock.	549
15 – 16.	Interacción de configuraciones.	556
	Referencias bibliográficas	557
	Cuestionario	558
	Ejercicios y problemas	560
	Apéndice C.	561
	XVI. UNIONES QUÍMICAS	566
16 – 1.	El enlace covalente	566
16 – 2.	Estructura electrónica de moléculas	568
16 – 3.	El método del orbital molecular	571
16 – 4.	Moléculas diatómicas homonucleares	580
16 – 5.	Moléculas diatómicas heteronucleares.	584
16 – 6.	Métodos para estimar orbitales moleculares.	586
16 – 7.	El método enlace – valencia.	587
16 – 8.	El método del enlace - valencia y la molécula de hidrógeno	590
16 – 9.	Comparación de los métodos del orbital molecular y de enlace – valencia.	591
16 – 10.	Resonancia.	593
16 – 11.	Electronegatividad.	596
16 – 12.	Energías de ionización y electroafinidad.	603
16 – 13.	Electronegatividad y carácter iónico parcial de enlace.	607
	Referencias bibliográficas	608
	Cuestionario	609
	Ejercicios y problemas	611
	Apéndice D	613
	XVII. TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA	621
17 – 1.	Introducción	621

17 – 2.	La teoría cinética del gas ideal monoatómico	623
17 – 2.a.	Valores medios	624
17 – 2.b.	Energía y velocidad	624
17 – 2.c.	Presión del gas	625
17 – 2.d.	Leyes de los gases	629
17 – 3.	Distribución de velocidades en un gas ideal monoatómico.	631
17 – 4.	El principio de equipartición de la energía.	646
17 – 5.	Teoría clásica de las capacidades caloríficas molares.	647
17 – 6.	Gases reales, desviaciones del comportamiento ideal.	651
17 – 7.	Los métodos de la Termodinámica Estadística	651
17 – 8.	Conjuntos y postulados.	653
17 – 9.	El factor de Boltzmann	656
17 – 10.	Conjunto canónico	659
17 – 11.	Funciones termodinámicas en términos de la función de partición.	664
17 – 12.	Función de partición molecular.	671
17 – 13.	Potencial químico de un componente en una mezcla gaseosa ideal.	672
17 – 14.	La función de partición de un gas monoatómico	674
17 – 15.	Función de partición de vibración.	678
17 – 16.	Función de partición y capacidad calorífica de un sólido monoatómico.	679
17 – 17.	La función de partición rotacional.	682
17 – 18.	La función de partición electrónica.	683
17 – 19.	Orto y para - hidrógeno.	693
	Referencias bibliográficas.	695
	Cuestionario.	696
	Ejercicios y problemas.	698
	Índice alfabético	700

I. LA ENERGÍA LIBRE

1 – 1. La función de trabajo



H.L.F. von Helmholtz (1821 - 1894)

En 1882, en su *Thermodynamik chemischer Vorgänge*, Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz introdujo una función de estado que él llamó *Freie energie* (energía libre) que resulta de la combinación de tres funciones de estado, la energía interna, la entropía y la temperatura, mediante la relación $E - TS$. La función de estado resultante se llamó *Helmholtz-Potential* y en español *Energía libre de Helmholtz* y actualmente *Función de trabajo* la que se representa con la letra A (del alemán *arbeit = trabajo*). De modo que

$$A = E - TS \quad (1 - 1)$$

cuyas dimensiones son las de la energía y en el Sistema Internacional se expresan en *joules*.

Al igual que todas las manifestaciones de la energía, la función de trabajo es una magnitud extensiva, es decir, dependiente de la masa del sistema a la que se refiere.

Si un sistema evoluciona reversiblemente a temperatura constante, la expresión (1 – 1) toma la forma

$$\Delta A_T = \Delta E_T - T\Delta S \quad (1 - 2)$$

Como para una transformación reversible $\Delta S = Q_{rev}/T$, efectuando la sustitución en la (1 – 2)

$$\Delta A_T = \Delta E_T - Q_{rev} \quad (1 - 3)$$

Pero, de acuerdo con el Primer Principio el segundo miembro de la (1 – 3) es igual al trabajo realizado en esa transformación isotérmica y reversible cambiado de signo. De aquí que podamos escribir

$$-\Delta A_T = W_{rev} \quad (1-4)$$

Es decir,

En todo proceso isotérmico, la disminución de la función de trabajo A viene medida por el trabajo que el sistema puede realizar reversiblemente a la misma temperatura durante dicho proceso.

El trabajo reversible es el máximo trabajo que el sistema puede realizar en esas mismas condiciones. De aquí se deduce que, en un proceso isotérmico, la variación de la función de trabajo es el indicador de cual es el trabajo máximo *total* — de expansión y útil — que el sistema puede intercambiar en dicho proceso.

Si bien cualquier proceso, isotérmico o no, puede ir acompañado por una variación de la función de trabajo, *solamente en un proceso reversible la variación de A es indicadora del trabajo máximo utilizable.*

Ejemplo 1.1.

A 32 atm y 450 K el *n*-butano cumple con la ecuación de van der Waals. Calcular a) la variación de la función de trabajo que experimenta 1 mol de *n*-butano cuando se expande isobárica e isotérmicamente desde 0,8 litros hasta 20 litros; b) la variación de energía interna asociada a ese proceso supuesto reversible c) el calor intercambiado con el medio exterior. Las constantes de van der Waals del butano son: $a = 14,4 \text{ atm}\cdot\text{L}^2\text{mol}^{-2}$; $b = 12,3 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Solución:

a)

De acuerdo con la ecuación (1 – 4)

$$-\Delta A_T = W_{rev}$$

El trabajo que realiza el sistema es sólo trabajo de expansión

$$\begin{aligned} W_{pT} &= \int_{V_A^M}^{V_B^M} p dV^M = p(V_B^M - V_A^M) \\ &= 32 \times (20 - 08) = 614,4 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 62254,1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$\Delta A_T = -62254,1 \text{ J.mol}^{-1}$$

b)

Para un mol de gas de van der Waals

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V^M} \right)_T = \frac{a}{V^{M^2}}$$

de donde

$$dE = \frac{a}{V^{M^2}} dV^M$$

$$\Delta E = \int_{V_A^M}^{V_B^M} \frac{a}{V^{M^2}} dV^M$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= a \left(\frac{1}{V_A^M} - \frac{1}{V_B^M} \right) = 14,4 \left(\frac{1}{8} - \frac{1}{20} \right) \\ &= 1,08 \text{ atm L mol}^{-1} \cong 109,4 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

Siendo $Q = \Delta E + W$, es

$$Q = 109,4 + 62254,1 = 62363,5 \text{ J mol}^{-1}$$

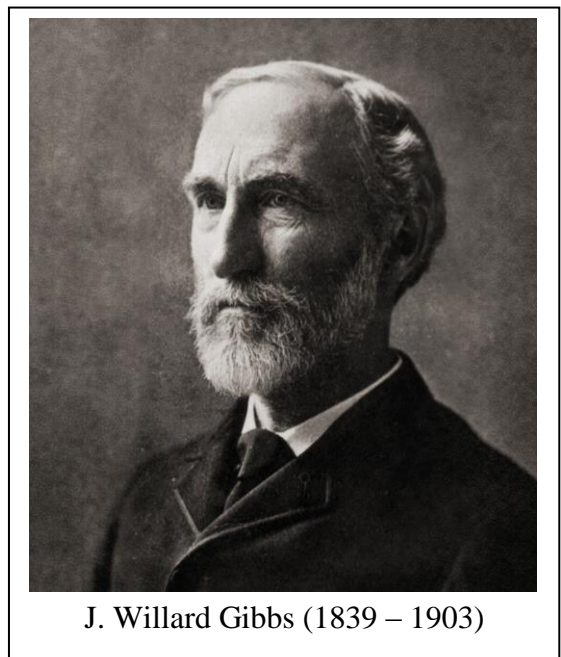
1 – 2. La función energía libre

En 1873, Josiah Willard Gibbs, al efectuar uno de sus desarrollos termodinámicos encontró que una combinación de funciones de estado daba otra función que le resultaba útil para sus cálculos, a la que llamó *energía disponible*. Esa combinación viene dada por

$$G = E - TS + pV \quad (1 - 5)$$

y, siendo $E + pV$ la función de estado entalpía

$$G = H - TS \quad (1 - 6)$$



Como H , T y S son funciones de estado, G es, obviamente, función de estado, lo que implica que su diferencial es exacta. Posteriormente, a esta función de estado se la llamó *Energía libre de Gibbs* o, simplemente, *Energía libre*.

Comparando la definición (1 – 5) con la definición (1 – 1) resulta que

$$G = A + pV \quad (1 - 7)$$

Esta es la relación más general entre la energía libre y la función de trabajo.

Para una transformación isobárica

$$\Delta G = \Delta A + p\Delta V \quad (1 - 8)$$

Si además de isobárico, el proceso es isotérmico, la disminución de la función de trabajo viene dada por el trabajo máximo total — de expansión y útil — que el sistema puede intercambiar reversiblemente durante dicho proceso.

$$-\Delta A_T = W_{rev} \quad (1 - 4)$$

y

$$\Delta G_{P,T} = -W_{rev} + p\Delta V \quad (1 - 9)$$

Como el trabajo total es igual a la suma del trabajo de expansión y el trabajo útil W'

$$\Delta G_{P,T} = -W'_{rev} \quad (1 - 10)$$

esto es

La disminución de la energía libre asociada a un proceso isobárico e isotérmico es un indicador del trabajo útil, eléctrico, superficial, etc., que el sistema puede realizar reversiblemente en esas condiciones.

Siendo la energía libre una función de estado, su variación queda determinada por los valores del estado inicial y el final del sistema con independencia de las transformaciones empleadas para lograr dicho cambio. Pero sólo en el caso de procesos isobáricos e isotérmicos su disminución es igual al trabajo útil máximo que el sistema puede realizar reversiblemente durante ese proceso.

Ejemplo 1.2.

A través de un conductor de plata de $7m$ de longitud y $0,2\text{ cm}$ de sección circular $10,8\text{ C}$ durante 6 minutos. Calcular la variación de energía libre asociada a ese proceso suponiendo que el mismo es

reversible, isobárico e isotérmico y que la resistividad de la plata, en las condiciones del problema, es $\rho_{Ag} = 1,47 \Omega m$

Solución:

Llamando ΔQ a la carga que circuló, i a la intensidad de la corriente, R a la resistencia eléctrica del conductor de longitud L y sección s , el trabajo eléctrico W viene dado por

$$W = \Delta Q \times \Delta V$$

Donde ΔV es la diferencia de potencial eléctrico entre los extremos del conductor. Siendo

$$\Delta V = iR = \rho \frac{L}{s}$$

es

$$W = \Delta Q \times i \times \rho \frac{L}{s} =$$

$$W = \frac{(10,8)^2}{360} \times 1,47 \frac{7}{0,002} = 1667,0 J$$

Siendo este trabajo eléctrico reversible, isobárico e isotérmico que no implica variaciones sensibles en el volumen del conductor, el mismo mide la variación de energía libre del proceso cambiada de signo. En consecuencia

$$\Delta G = - 1667,0 J$$

Ejemplo 1.3.

A 25 °C y 1 bar, el calor molar de hidratación del NaF es $- 911,0 kJ mol^{-1}$. Calcular la variación de la energía libre asociada a la hidratación de 100g de NaF sabiendo que la entropía molar estándar de hidratación del NaF es $289 J mol^{-1} K^{-1}$.

Solución:

Siendo

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$$

$$\Delta G^M = - 911,0 - 298 \times 0,289 = - 997,1 kJ mol^{-1}$$

Esta es la variación de energía libre asociada a la hidratación de 1 mol (42,0 g). Para 100 g:

$$\Delta G = - 997,1 \times 100 / 42,0 = - 2374,1 \text{ kJ}$$

1 – 3. Relaciones entre la función de trabajo y la energía libre

A partir de la expresión del Primer Principio de la Termodinámica para una transformación infinitesimal reversible e isotérmica en la cual solo haya trabajo de expansión y de la definición de entropía se obtiene

$$dS = \frac{dE + pdV}{T} \quad (1 - 11)$$

que se puede escribir

$$TdS = dE + pdV \quad (1 - 12)$$

De acuerdo con la definición (1 – 1) la forma más general de la diferencial de A será

$$dA = dE - TdS - SdT \quad (1 - 13)$$

que combinada con la (1 – 12) nos lleva a

$$dA = -pdV - SdT \quad (1 - 14)$$

Esto nos permite encontrar la variación de la función de trabajo con la temperatura y el volumen. En efecto, a volumen constante

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad (1 - 15)$$

y, a temperatura constante

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p \quad (1 - 16)$$

De la definición (1 – 5) encontramos que la expresión más general para una variación diferencial de la energía libre es

$$dG = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (1 - 17)$$

y, para una transformación infinitesimal reversible en la que sólo se efectúa trabajo de expansión

$$TdS = dE + pdV \quad (1 - 12)$$

por lo tanto

$$dG = Vdp - SdT \quad (1 - 18)$$

Esto nos permite encontrar las relaciones de la energía libre con la temperatura y la presión en procesos reversibles que sólo impliquen trabajo de expansión. En efecto

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (1 - 19)$$

y

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (1 - 20)$$

Resulta evidente que

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad (1 - 21)$$

Debemos reiterar que todas estas expresiones son válidas para *transformaciones reversibles*. En ellas la presión del sistema debe diferir de la correspondiente al medio exterior en una cantidad tan pequeña que permita suponer que ambas son iguales. Además se refiere a transformaciones que ocurren en cualquier sistema — sea sustancia pura, solución o sistema heterogéneo — pero siempre que sea *sistema cerrado*, es decir que no pueda intercambiar materia con el medio exterior, o dicho de otra manera, que su masa sea constante. Esto es particularmente importante de remarcar debido a que todas las propiedades termodinámicas que tienen dimensiones de energía o de energía / grado son propiedades extensivas.

1 – 4. Energía libre y función de trabajo en transformaciones isotérmicas

En la sección anterior hemos encontrado que para una transformación infinitesimal reversible en la que sólo se efectúa trabajo de expansión

$$TdS = dE + pdV \quad (1 - 12)$$

y

$$dG = Vdp - SdT \quad (1 - 18)$$

de modo que si la transformación es isotérmica

$$dG_T = Vdp \quad (1 - 22)$$

Para una transformación isotérmica, reversible finita entre dos estados de un sistema en el cual sólo hay trabajo de expansión

$$\Delta G_T = \int_{p_1}^{p_2} Vdp \quad (1 - 23)$$

En la sección anterior, también hemos encontrado que

$$dA = -pdV - SdT \quad (1 - 14)$$

por lo que en una transformación infinitesimal isotérmica y reversible

$$dA_T = -pdV \quad (1 - 24)$$

y, para una transformación isotérmica, reversible finita entre dos estados de un sistema en el cual sólo hay trabajo de expansión

$$\Delta A_T = - \int_{p_1}^{p_2} pdV \quad (1 - 25)$$

Se deja como ejercicio demostrar que para una transformación isotérmica reversible de un mol de gas ideal

$$\Delta G_T = \Delta A_T \quad (1 - 26)$$

Esta igualdad es sólo válida para el caso de un gas que se comporte idealmente.

1 – 5. Ecuaciones de Gibbs - Helmholtz

En la Sección 1 – 3 hemos visto que para una transformación reversible e isotérmica

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (1 - 19)$$

Por lo tanto si reemplazamos S en la definición de energía libre

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (1 - 27)$$

Como la entropía también está relacionada con la función de trabajo mediante la expresión

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (1 - 15)$$

podemos escribir

$$A = E + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \quad (1 - 28)$$

Las ecuaciones (1 – 27) y (1 – 28) fueron deducidas respectivamente por Josiah Willard Gibbs en 1875 y Hermann von Helmholtz en 1882 y se conocen históricamente como *ecuaciones de Gibbs - Helmholtz*. Tienen innumerables aplicaciones a la Física y a la Química, en el estudio de una gran variedad de procesos que ocurren reversiblemente en *sistemas cerrados*, muchas de las cuales analizaremos en los capítulos siguientes.

Se conocen varias maneras de presentar estas ecuaciones, de las cuales mostraremos algunas.

Si dividimos la (1 – 27) por T^2 y la reordenamos, la misma adopta la forma

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad (1 - 29)$$

Otra manera de presentar la ecuación de Gibbs – Helmholtz se obtiene considerando una transformación finita, reversible, isotérmica de un sistema cerrado cualquiera que evoluciona entre dos estado *A* y *B*. En ese caso las energías libres de ambos estados pueden expresarse mediante

$$G_A = H_A - T S_A \quad \text{y} \quad G_B = H_B - T S_B$$

de donde

$$G_B - G_A = (H_B - H_A) - T (S_B - S_A)$$

o

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1 - 30)$$

donde ΔG , ΔH y ΔS son las respectivas variaciones de energía libre, entalpía y entropía que se verifican en el proceso isotérmico y reversible considerado. La variación de entropía ΔS , se puede expresar en función de la variación de la energía libre. Siendo

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (1 - 19)$$

resulta

$$\Delta S = S_B - S_A = - \left[\left(\frac{\partial G_B}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial G_A}{\partial T} \right)_P \right]$$

y

$$-\Delta S = \left[\frac{\partial(G_B - G_A)}{\partial T} \right]_P = \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P \quad (1 - 31)$$

de aquí se obtiene

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P \quad (1 - 32)$$

Esta es quizás la forma más común de expresar la ecuación de Gibbs – Helmholtz. Debemos notar que, si bien para llegar a ella elegimos una transformación reversible, la ecuación es válida aún cuando el proceso sea irreversible, siempre que los estados inicial y final sean de equilibrio y que el sistema sea cerrado. Esto es así como consecuencia de que tanto la entalpía como la energía libre, la función de trabajo y la entropía son funciones de estado. El requisito de que sólo los estados inicial y final sean de equilibrio se debe a que sólo en estos casos la presión exterior es igual a la presión del sistema y la temperatura exterior es igual a la temperatura del sistema y se pueden reemplazar los valores de las variables en el medio exterior por los de las variables de estado del sistema.

1 – 6. Energía libre y condiciones de equilibrio

Una de las aplicaciones más útiles de la energía libre, y también en menor medida de la función de trabajo, es que suministra un criterio sencillo para establecer si un proceso será espontáneo o no. También permite determinar *a priori* si una transformación puede alcanzar un estado de equilibrio termodinámico o no.

Uno de los criterios para distinguir entre transformaciones reversibles e irreversibles, que se cumple con bastante generalidad para transformaciones físicas¹, especialmente si no hay cambios en el modo de agregación² o en la estructura cristalina, viene dado por el signo de la variación de

¹ Muchas transformaciones químicas espontáneas, como puede ser la formación de NH_4Cl a partir de HCl y NH_3 en condiciones estándar, van acompañadas por una disminución de su entropía.

² Si, por ejemplo, a una temperatura y presión dadas, un líquido solidifica espontáneamente, la variación de entropía asociada a ese cambio es negativa.

entropía. Para este tipo de transformaciones, si son irreversibles la sumatoria de todos los términos $\delta Q / T$ es siempre menor que la variación de entropía del sistema. Esto significa que para una transformación infinitesimal irreversible

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$

donde dS es la variación de entropía del sistema cerrado y no del sistema y su medio exterior. Para una transformación reversible, la definición de entropía nos dice que

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

de manera que al combinar estos dos resultados se llega a una expresión

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1 - 33a)$$

que se conoce como *desigualdad de Clausius*. En ella el signo mayor corresponde a una transformación infinitesimal irreversible y el signo igual a una reversible, que como hemos visto anteriormente, corresponde a una sucesión de estados de equilibrio. De acuerdo con el Primer Principio, para una transformación virtual $\delta Q = dE + \delta w$. Entonces

$$dS \geq \frac{dE + \delta w}{T} \quad (1 - 33b)$$

Para un determinado proceso infinitesimal en el que no haya variación de energía interna y no se efectúe trabajo, $dE = 0$ y $\delta w = 0$. En este caso

$$dS \geq 0$$

Como el sistema no efectúa trabajo, su volumen permanece constante, por lo que se puede escribir

$$dS_{E,V} \geq 0 \quad (1 - 34)$$

Esto significa que

*La entropía de un sistema cerrado que evoluciona isométricamente sin modificar su composición ni sufrir cambios en el modo de agregación o en su estructura cristalina aumenta si la transformación es espontánea aún cuando su energía interna no varíe.*³

³ Un ejemplo de esto lo constituye la mezcla isotérmica de dos gases ideales, en la cual la energía interna y el volumen total permanecen constantes pero que va acompañada por un aumento de entropía.

La forma más general de la diferencial de A es

$$dA = dE - TdS - SdT \quad (1 - 13)$$

a partir de esta expresión y de

$$dS \geq \frac{dE + \delta w}{T}$$

Combinando estas dos expresiones y reordenando

$$dA \leq -\delta w - SdT \quad (1 - 35)$$

donde el signo menor corresponde al proceso irreversible. En el caso que el sistema evolucione isotérmicamente y no haya producción de trabajo

$$\text{Si} \quad \delta w = 0 \quad \text{y} \quad dT = 0 \quad dA \leq 0$$

Si el único trabajo que puede efectuar el sistema es trabajo de expansión

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad (1 - 36)$$

Esto significa que

En un sistema hidrostático en el que no se verifiquen cambios en el modo de agregación o de estructura cristalina, todo proceso isotérmico e isométrico irreversible en el que no se efectúa trabajo útil va acompañado por una disminución de la función de trabajo.

Cuando el sistema evoluciona en forma reversible y el único trabajo que puede realizar es el de expansión, la presión del sistema puede considerarse igual a la presión exterior. De esta manera el trabajo δw puede expresarse en función de la presión del sistema como pdV . De aquí que la (1 - 34) pueda escribirse

$$dS \geq \frac{dE + pdV}{T} \quad (1 - 37)$$

o

$$TdS \geq dE + pdV \quad (1 - 38)$$

Recordando que la expresión más general para una variación diferencial de la energía libre es

$$dG = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

encontramos, combinando y reordenando estas dos expresiones, que

$$dG \leq Vdp - SdT \quad (1 - 39)$$

En un proceso isotérmico e isobárico

$$dG_{P,T} \leq 0 \quad (1 - 40)$$

donde el signo menor corresponde a la transformación espontánea (irreversible).

La expresión (1 - 40) se puede enunciar de la siguiente manera

En todo proceso isotérmico e isobárico que ocurre en un sistema hidrostático cerrado, la energía libre es un mínimo si el sistema está en equilibrio.

Las transformaciones que a presión y temperatura constantes ocurren espontáneamente, van acompañadas por una disminución de la energía libre.

Esto último es válido, no sólo para sistemas hidrostáticos sino para cualquier transformación que ocurra en un sistema cerrado.

La gran mayoría de los procesos físicos y químicos que ocurren en sistemas cerrados se pueden considerar como isotérmicos e isobáricos⁴. De aquí que la (1 - 40) suministra el criterio más general para predecir la ocurrencia o no de una transformación espontánea. Las transformaciones que van acompañadas por un aumento de la energía libre se llaman *endergónicas* y las que ocurren con disminución de energía libre se llaman *exergónicas*

Para transformaciones finitas, la (1 - 40) puede escribirse

$$\Delta G_{P,T} \leq 0 \quad (1 - 41)$$

Los criterios de ocurrencia se pueden resumir

$$\Delta G_{P,T} < 0 \quad \text{proceso exergónico (espontáneo)}$$

$$\Delta G_{P,T} > 0 \quad \text{proceso endergónico (no ocurre espontáneamente)}$$

$$\Delta G_{P,T} = 0 \quad \text{Sistema en equilibrio (para sistemas hidrostáticos)}$$

1 - 7. Energía libre estándar de formación

La energía libre de formación de una sustancia compuesta se define como la variación de energía libre que acompaña a la formación de 1 mol (o 1 masa fórmula - gramo) de la misma a partir de las respectivas

⁴ Basta dejar que, ocurrido un proceso, el sistema alcance la temperatura y la presión iniciales.

sustancias simples.

Generalmente, las variaciones de energía libre se tabulan en las llamadas *condiciones estándar*, que corresponden a las formas más estables de las sustancias actuantes a 25 °C y 1 bar. La energía libre de formación medida en condiciones estándar se llama *energía libre estándar de formación* (ΔG_f°).

En la práctica se suele adoptar la siguiente convención:

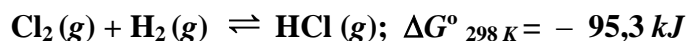
La energía libre de todas las sustancias simples en sus estados estándar se considera, arbitrariamente, igual a cero.

Nosotros extenderemos la convención, haciendo igual a cero la energía libre estándar de todas las sustancias simples en sus formas más estables a temperatura ambiente, a 1 bar de presión y a cualquier temperatura.

Sobre la base de esta convención encontramos que la energía libre estándar de una sustancia compuesta es igual a su energía libre estándar de formación.

Ejemplo 1.4.

Dada la siguiente reacción



Calcular la variación de energía libre estándar de formación del HCl_(g)

Solución:

La ecuación termoquímica para la formación de un mol de HCl(g) a 1 bar y 25 °C, es



como por convención

$$G^\circ_{\text{Cl}_2} = 0 \quad \text{y} \quad G^\circ_{\text{H}_2} = 0$$

resulta

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ &= G^\circ_{\text{HCl}} - (G^\circ_{\text{Cl}_2} + G^\circ_{\text{H}_2}) = \\ &= G^\circ_{\text{HCl}} = -95,3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La importancia de esta convención radica en que teniendo tabulados las energías libres estándar de formación de todas las sustancias, se puede calcular la energía libre de reacción para cualquier transformación química en condiciones estándar.

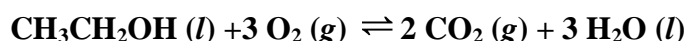
En la Tabla de la Figura 1 – 1 se dan las energías libres estándar de formación (en kJ/mol y a 25°C) para varias sustancias.

Sustancia	ΔG_f°	Sustancia	ΔG_f°	Sustancia	ΔG_f°
$\text{H}_2\text{O} (l)$	-237,13	$\text{NO} (g)$	+88,55	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(l)$	-174,78
$\text{H}_2\text{O} (g)$	-228,57	$\text{H}_2\text{S} (g)$	-33,56	$\text{CH}_3\text{COOH}(l)$	-389,9
$\text{H}_2\text{O}_2 (g)$	-120,35	$\text{SO}_2 (g)$	-300,19	$\text{C}_6\text{H}_6 (l)$	+124,3
$\text{HCl} (g)$	-95,30	$\text{SO}_3 (g)$	-371,06	$\text{H}_2\text{SO}_4 (l)$	-690,00
$\text{HI} (g)$	+1,70	$\text{NH}_3 (g)$	-16,45	$\text{KCl} (s)$	-409,14
$\text{HBr} (g)$	-53,45	$\text{HNO}_3 (l)$	-80,71	$\text{NaCl} (s)$	-384,14
$\text{CO} (g)$	-137,17	$\text{CH}_4(g)$	-50,72	$\text{NaOH} (s)$	-379,49
$\text{CO}_2 (g)$	-394,36	$\text{C}_2\text{H}_4 (g)$	+68,15	$\text{CaO} (s)$	-604,03
$\text{NO}_2 (g)$	+51,31	$\text{C}_2\text{H}_6 (g)$	-32,82	$\text{AgCl} (s)$	-109,79
$\text{N}_2\text{O}_4 (g)$	+97,89	$\text{CH}_3\text{OH} (l)$	-166,27	$\text{CuO} (s)$	-129,7

Figura 1 - 1 Energías libres estándar de formación de algunas sustancias compuestas en kJ/mol

Ejemplo 1.5.

Utilizando los datos de la Tabla de la Figura 1 – 1, calcular la variación de energía libre asociada a la siguiente reacción (a 25°C y 1 *bar*):



Solución:

$$\Delta G^\circ = 2 \times \Delta G^\circ_{\text{CO}_2(g)} + 3 \times \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}(l)} - [\Delta G^\circ_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (l)} + 3 \times [\Delta G^\circ_{\text{O}_2 (g)}]$$

$$\Delta G = 2 \times (-394,36) + 3 \times (-237,13) - [-174,78 + 3 \times 0]$$

$$= 1325,33 \text{ kJ}$$

Ejemplo 1.6.

A 25 °C y 1 bar las energías libres de la calcita (CaCO_3) el óxido de calcio (CaO) y el dióxido de carbono (CO_2) son $-1128,8$; $-604,03$ y $-394,36 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. A partir de esta información, predecir la ocurrencia espontánea o no, a 25 °C, de la siguiente reacción



Solución:

La variación de energía libre para este proceso es

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= [\Delta G^\circ_{\text{CaO}} + \Delta G^\circ_{\text{CO}_2}] - \Delta G^\circ_{\text{CaCO}_3} \\ &= [-604,03 - 394,36] - [-1128,8] = 130,4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Siendo $\Delta G^\circ > 0$ la transformación es endergónica y, por lo tanto, no ocurre espontáneamente en las condiciones del problema.

1 – 8. Variación de energía libre y de entropía en las reacciones químicas.

Los sistemas en los que se producen reacciones químicas, no son sistemas hidrostáticos. Como hemos definido en la Sección 1 – 3, una de las características de los sistemas hidrostáticos es que no sólo su masa sino que su *composición* permanece constante. En las reacciones químicas, la composición de las sustancias actuantes varía.

Siendo la entropía de una sustancia una coordenada extensiva, su valor no sólo depende de su naturaleza, modo de agregación, forma cristalina, presión y temperatura sino que también depende de la masa considerada. Por ello, es frecuente encontrar procesos químicos espontáneos en los que la entropía de reacción disminuye.

En las Tablas de las Figura 1 – 2 se dan los valores de las propiedades termodinámicas de algunas sustancias y en la 1 – 3, se dan los valores de energías libres estándar de reacción y entropías estándar de reacción de algunos procesos espontáneos. Se observa que, tal como hemos expresado en la Sección 1 – 6, dichos procesos van acompañados por una disminución de la energía libre y también por una *disminución* de sus entropías.

Estos ejemplos, echan por tierra la afirmación de que todo proceso espontáneo va acompañado por un aumento de entropía.

Si observamos las primeras 15 ecuaciones de la Tabla 1 – 3 notaremos que en todas ellas, las especies del estado inicial son gases, mientras que en el estado final hay, al menos un sólido cristalino. Estos no son casos “poco frecuentes” sino que se verifican en una gran cantidad de procesos, tanto reversibles como irreversibles. De aquí que podría enunciarse la siguiente *regla*

En la mayoría de las transformaciones isobáricas e isotérmicas que ocurren en un sistema cerrado si en el estado inicial de cada transformación todos los componentes son gaseosos y en el estado final hay, al menos, un sólido cristalino, la entropía disminuye.

Además de procesos isotérmicos e isobáricos, hay también procesos *adiabáticos* irreversibles en los que la entropía disminuye. Esto parece paradójico, ya que, por definición, la entropía resulta del cociente entre el calor intercambiado reversiblemente con una fuente del medio exterior y la temperatura de esa fuente ¿Cómo se explica entonces que haya variación de entropía en un proceso adiabático, si en él no hay intercambio de calor con el medio exterior? La respuesta se encuentra recordando que la entropía de una sustancia depende, entre otras variables, de su modo de agregación. Si no hay intercambio de calor con el entorno ¿A costa de qué variable se produce el cambio de entropía?

Si observamos la expansión adiabática del CO₂ contenido en un extintor de incendios notaremos que el paso del gas a través de la tobera (de material aislante) es tan rápido que el proceso se puede considerar adiabático. La observación muestra también que el CO₂ se enfría a tal punto que se forma la llamada “nieve carbónica”. En las expansiones adiabáticas, la variación de entropía se logra a costa de la variación de la energía interna del sistema (ecuación 1 – 37). De hecho, la expansión adiabática estrangulada (efecto Joule – Thomson) de un gas que se encuentre por debajo de su temperatura de inversión permite su licuefacción⁵. En la Tabla 1 – 4 se dan las variaciones de entropía asociadas a la condensación de 1 mol de varios gases a sus temperaturas de ebullición normales.

Sustancia	C_p^M (J/Kmol)	S^0 (J/ K mol)	ΔH_f^0 (kJ/mol)	ΔG_f^0 (kJ/ mol)
Ag ⁺ (aq)	21,8 ⁽²⁾	72,68 ⁽²⁾	105,58 ⁽²⁾	77,11 ⁽²⁾
AgCl(s)	59,79 ⁽²⁾	96,25 ⁽⁶⁾	127,01 ¹⁰	-109,79 ⁽²⁾
Ba ²⁺ (aq)	ND	9,6 ⁽²⁾	537,64 ⁽²⁾	-560,77 ⁽²⁾
BaSO ₄ (α ,s)	102,096 ⁽⁴⁾	132,100 ⁽⁴⁾	-1470,0 ⁽⁴⁾	-1362,20 ⁽⁴⁾
NH ₄ Br (s)	88,66 ⁽⁶⁾	112,81 ⁽⁶⁾	- 271,54 ⁽⁶⁾	-175,2 ⁽⁵⁾
BaBr ₂ (s)	75,942 ⁽⁴⁾	150,000 ⁽⁴⁾	-752,000 ⁽⁴⁾	-736,80 ⁽⁴⁾
BH ₃ (g)	36,25 ⁽⁵⁾	187,88 ⁽⁶⁾	106,69 ⁽⁶⁾	48,65 ⁽⁵⁾
B ₂ H ₆ (g)	58,07 ⁽⁶⁾	233,17 ⁽⁶⁾	41,00 ⁽⁶⁾	86,7 ⁽⁵⁾
HBO ₂ (s)	ND	48,89 ⁽⁶⁾	- 802,78 ⁽⁶⁾	- 723,4 ⁽⁵⁾
B ₂ O ₃ (s)	62,57 ⁽⁶⁾	53,92 ⁽⁶⁾	-1271,94 ⁽⁶⁾	- 1194,3 ⁽⁵⁾
Br ₂ (l)	75,680 ⁽⁵⁾	152,210 ⁽⁵⁾	0	0
Br ₂ (g)	36,057 ⁽⁵⁾	245,47 ⁽⁵⁾	30,91 ⁽⁵⁾	3,1 ⁽⁵⁾

⁵ Precisamente, mediante expansiones adiabáticas irreversibles y recompresiones isotérmicas del gas expandido ya a fines del siglo XIX se lograron temperaturas tan bajas como para licuar el aire y hoy en día es el método usual para licuar el helio (4,5 K)

HBr(g)	29,14 ⁽⁶⁾	198,70 ⁽⁶⁾	-36,44 ⁽⁶⁾	-53,45 ⁽²⁾
Br ₃ B(g)	67,8 ⁽⁵⁾	324,19 ⁽⁶⁾	-204,18 ⁽⁶⁾	-232,5 ⁽⁵⁾
CB ₄ (s)	144,3 ⁽⁵⁾	212,5 ⁽⁶⁾	29,4 ⁽⁵⁾	47,7 ⁽⁵⁾
PbBr ₂ (s)	79,580 ⁽³⁾	161,100 ⁽³⁾	-276,700 ⁽³⁾	-261,90 ⁽³⁾
Ca ²⁺ (aq)	ND	-53,1 ⁽²⁾	-542,83 ⁽²⁾	-553,58 ⁽²⁾
CaI ₂ (s)	77,15 ⁽⁶⁾	142,0 ⁽⁵⁾	-533,5 ⁽⁵⁾	-528,9 ⁽⁵⁾
Ca(OH) ₂ (s)	87,45 ⁽⁶⁾	83,36 ⁽⁶⁾	-986,09 ⁽⁶⁾	-897,5 ⁽⁵⁾
CaCO ₃ (calcita,s)	83,472 ⁽⁴⁾	91,710 ⁽⁴⁾	-1206,60 ⁽⁴⁾	-1128,8 ⁽²⁾
CO (g)	29,141 ⁽³⁾	197,645 ⁽³⁾	-110,536 ⁽³⁾	-117,370 ⁽²⁾
CO ₂ (g)	37,12 ⁽⁶⁾	213,79 ⁽⁶⁾	-393,52 ⁽⁶⁾	-394,36 ⁽²⁾
CO ₃ ²⁻ (aq)	ND	-56,9 ⁽²⁾	-677,14 ⁽²⁾	-527,81 ⁽²⁾
CH ₄ (g)	35,70 ⁽⁵⁾	186,250 ⁽⁶⁾	-74,870 ⁽⁶⁾	-50,72 ⁽²⁾
H ₂ CO (g)	35,40 ⁽²⁾	218,95 ⁽⁶⁾	-115,90 ⁽⁶⁾	-102,53 ⁽²⁾
C ₂ H ₆ (g)	52,63 ⁽²⁾	229,60 ⁽²⁾	-84,68 ⁽²⁾	-32,82 ⁽²⁾
C ₂ H ₄ (g)	42,9 ⁽⁵⁾	219,3 ⁽⁵⁾	-52,4 ⁽⁵⁾	68,4 ⁽⁵⁾
C ₂ H ₂ (g)	44,0 ⁽⁵⁾	200,9 ⁽⁵⁾	227,4 ⁽⁵⁾	209,9 ⁽⁵⁾
CH ₃ CH ₂ I(g)	66,9 ⁽⁵⁾	306,0 ⁽⁵⁾	-8,1 ⁽⁵⁾	19,2 ⁽⁵⁾
C ₂ H ₅ SH (l)	117,9 ⁽⁵⁾	207,0 ⁽⁵⁾	-73,6 ⁽⁵⁾	-5,5 ⁽⁵⁾
CH ₃ COOH (l)	124,3 ⁽⁶⁾	159,80 ⁽⁶⁾	-484,50 ⁽⁶⁾	-389,90 ⁽⁵⁾
C ₂ O ₄ H ₂ (s)	105,9 ⁽⁶⁾	115,6 ⁽⁶⁾	-828,9 ⁽⁶⁾	-697,9 ⁽⁵⁾
C ₃ H ₆ O ₃ (s)	113,08 ⁽⁶⁾	142,89 ⁽⁶⁾	-522,3 ⁽⁶⁾	-327,20 ⁽⁵⁾
C ₆ H ₅ NH ₂ (l)	191,01 ⁽⁶⁾	191,30 ⁽⁶⁾	31,3 ⁽⁶⁾	149,1 ⁽⁶⁾
<i>o</i> -C ₆ H ₅ NH ₂ (NO ₂)(s)	164,4 ⁽⁶⁾	176,0 ⁽³⁾	-12,6 ⁽³⁾	178,2 ⁽³⁾
CCl ₄ (l) ¹	131,3 ⁽¹⁾	214,39 ⁽¹⁾	-128,400 ⁽¹⁾	-58,241 ⁽⁵⁾
(NH ₂) ₂ CO(s)	92,79 ⁽⁶⁾	104,26 ⁽⁶⁾	-333,11 ⁽⁶⁾	-197,33 ⁽²⁾
Cl ₂ (g)	33,90 ⁽¹⁾	223,080 ⁽¹⁾	0	0
Cl ⁻ (aq)	-136,4 ⁽²⁾	56,5 ⁽²⁾	-167,16 ⁽²⁾	-121,33 ⁽²⁾
ClO ₂ (g)	42,0 ⁽⁵⁾	257,22 ⁽⁶⁾	104,60 ⁽⁶⁾	120,5 ⁽⁵⁾
HCl(g)	29,10 ⁽¹⁾	186,90 ⁽¹⁾	-92,310 ⁽¹⁾	-95,30 ⁽²⁾
Fe (α,s)	25,094 ⁽⁶⁾	27,321 ⁽⁶⁾	0	0
FeS (α,s)	50,543 ⁽⁶⁾	60,312 ⁽⁶⁾	-99,621 ⁽⁶⁾	-100,4 ⁽²⁾
Fe(CO) ₅ (s)	170,705 ⁽⁶⁾	439,291 ⁽⁶⁾	-727,850 ⁽⁶⁾	-866,570 ⁽⁵⁾
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (s)	264,722 ⁽⁶⁾	307,524 ⁽⁶⁾	-2582,992 ⁽⁶⁾	-982,62 ⁽¹⁾
Fe ₂ O ₃ (s)	103,7 ⁽⁶⁾	87,4 ⁽⁵⁾	-825,50 ⁽⁶⁾	-742,2 ⁽⁵⁾
Fe(OH) ₂ (s)	97,069 ⁽¹⁾	87,864 ⁽¹⁾	-574,045 ⁽¹⁾	-600,02 ⁽⁴⁾
Fe(OH) ₃ (s)	101,671 ⁽¹⁾	104,600 ⁽¹⁾	-832,616 ⁽¹⁾	-853,79 ⁽⁴⁾
FeCl ₃ (s)	96,7 ⁽⁵⁾	142,22 ⁽⁶⁾	-399,41 ⁽⁶⁾	-334,0 ⁽⁵⁾
H ₂ (g)	28,824 ⁽²⁾	130,684 ⁽²⁾	0	0
H ⁺ (aq)	0	0	0	0
H ₂ O (l)	75,32 ⁽²⁾	69,95 ⁽⁶⁾	-285,83 ⁽⁶⁾	-237,17 ⁽²⁾
H ₂ O (g)	33,28 ⁽²⁾	188,84 ⁽⁶⁾	-241,83 ⁽⁶⁾	-228,57 ⁽²⁾
I ₂ (s)	54,440 ⁽⁵⁾	116,139 ⁽⁵⁾	0	0
HI (g)	29,18 ⁽⁶⁾	206,59 ⁽⁶⁾	26,36 ⁽⁶⁾	1,70 ⁽²⁾

NH ₃ (g)	35,64 ⁽⁶⁾	192,77 ⁽⁶⁾	-45,90 ⁽⁶⁾	-16,45 ⁽²⁾
NH ₄ Cl(s)	86,441 ⁽¹⁾	94,85 ⁽⁶⁾	-314,55 ⁽⁶⁾	-202,87 ⁽²⁾
N ₂ H ₄ (g)	ND	238,66 ⁽⁶⁾	95,35 ⁽⁶⁾	159 ⁽⁴⁾
HNO ₃ (l)	108,87 ⁽²⁾	155,60 ⁽²⁾	-174,10 ⁽²⁾	80,7 ⁽²⁾
O ₂ (g)	29,355 ⁽⁶⁾	205,07 ⁽⁶⁾	0	0
Pb ²⁺ (aq)	ND	10,5 ⁽²⁾	-1,7 ⁽²⁾	-24,43 ⁽²⁾
PbI ₂ (s)	77,570 ⁽³⁾	174,850 ⁽³⁾	-176,000 ⁽³⁾	-173,6 ⁽⁵⁾
PbS(s)	49,499 ⁽³⁾	91,200 ⁽³⁾	-99,475 ⁽³⁾	-98,7 ⁽⁵⁾
PbS ₂ (s)	57,511 ⁽³⁾	286,141 ⁽³⁾	244,049 ⁽³⁾	ND
PbCl ₂ (s)	76,985 ⁽³⁾	135,98 ¹⁰	-359,41 ¹⁰	-314,1 ⁴
P (blanco, s)	23,824 ⁽⁵⁾	41,090 ⁽⁵⁾	0	0
P (g)	20,786 ⁽⁵⁾	163,20 ⁽⁵⁾	316,39 ⁽⁵⁾	278,25 ⁽⁵⁾
PH ₃ (g)	37,10 ⁽⁵⁾	210,24 ⁽⁶⁾	5,47 ⁽⁶⁾	13,4 ⁽⁵⁾
Cl ₃ P(g)	71,8 ⁽⁶⁾	311,8 ⁽⁶⁾	-287,0 ⁽⁶⁾	-267,8 ⁽⁵⁾
Cl ₃ PO(s)	84,9 ⁽⁶⁾	325,5 ⁽⁶⁾	-558,5 ⁽⁶⁾	-512,9 ⁽⁵⁾
P ₄ O ₁₀ (s)	215,569 ⁽⁵⁾	231,000 ⁽⁵⁾	-3010,100 ⁽⁵⁾	-2697,0 ⁽²⁾
S(α,s)	23,674 ⁽²⁾	31,80 ⁽²⁾	0 ⁽²⁾	0 ⁽²⁾
SnS(s)	49,245 ⁽³⁾	77,000 ⁽³⁾	-109,662 ⁽³⁾	
SH ₂ (g)	34,255 ⁽⁵⁾	205,816 ⁽⁵⁾	-20,600 ⁽⁵⁾	-33,4 ⁽⁴⁾
H ₂ SO ₄ (l)	138,9 ⁽²⁾	156,90 ⁽²⁾	-813,99 ⁽²⁾	-690,00 ⁽²⁾

⁽¹⁾Chase, M. W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1998) Monograph N 9. pp. 1 – 1951.

⁽²⁾NASA Glenn Research Center. Chemical equilibrium. En:

<http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaHome.htm>

⁽³⁾Gurvich L.V., I. Veyts V., Alcock Ch.B., (1991) *Thermodynamic properties of individual substances*. Vol. II. Hemisphere Publishing Corporation. New York.

⁽⁴⁾Gurvich L.V., Veyts I.V., Alcock Ch.B., (1996) *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, BegellHouse, Inc., New York.

⁽⁵⁾ Gurvich L.V., I. Veyts V., Alcock Ch.B., (Editores) (1986) *Thermodynamic properties of individual substances*. Fourth edition. Hemisphere Publishing Corporation. New York.

⁽⁶⁾“*Libro del Web de Química del NIST*” (National Institute of Standards and Technology). En todos aquellos casos en que hay varios registros para una misma propiedad hemos tomado la más reciente.

Tabla 1 -2. Propiedades termodinámicas de algunas sustancias.

Proceso	ΔS^0 (J/K mol)	ΔG^0 (kJ/K mol)
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{NH}_2)\text{CO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-425,12	-7,24
$4\text{P}(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s})$	-626,87	-3810
$\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HN}_4\text{Cl}(\text{s})$	-284,82	-91,12
$\text{HBr}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Br}(\text{s})$	-278,66	-105,3
$\text{HI}(\text{g}) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s})$	-166,85	-54,02
$\text{Br}_3\text{B}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HBO}_2(\text{s}) + 3 \text{HBr}(\text{g})$	-56,69	-194,11
$\text{CH}_4(\text{g}) + 4 \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CBr}_4(\text{s}) + 4\text{HBr}(\text{g})$	-160,83	-127,78
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-584,61	-1992,51

$\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s})$	-167,35	-26,64
$2 \text{BH}_3(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-729,09	-2003,11
$3 \text{H}_2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{s})$	-513,96	-19,61
$\text{PH}_3(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4(\text{s})$	-509,6	-1137,7
$\text{ClP}_3(\text{g}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_3\text{PO}(\text{s})$	-88,84	-245,1
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2(\text{s})$	-697,9	-907,8
$4 \text{PCl}_3(\text{g}) + 17 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}) + 12 \text{ClO}_2(\text{g})$	-1415,75	-179,8
$\text{SH}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	-459,06	-656,6
$\text{CH}_4(\text{g}) + 4 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CCl}_4(\text{l}) + 4 \text{HCl}(\text{g})$	-116,58	-388,72
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PbCl}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$	-248,32	-99,07
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$	-32,93	-65,57
$\text{SH}_2(\text{g}) + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbS}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$	-135,62	-40,87
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{BaSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$	-34,4	-111,43
$\text{CO}(\text{g}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$	-86,39	-276,99
$\text{Fe}(\alpha, \text{s}) + 5 \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_5(\text{s})$	-576,26	-279,72
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{l}) + \text{HNO}_3(\text{l}) \rightleftharpoons o\text{-C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{NO}_2)(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-100,95	-127,29
$2 \text{HI}(\text{g}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaI}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-214,64	-109,14
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{calcita}, \text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-135,49	-74,11
$3\text{S}(\alpha, \text{s}) + 2 \text{Fe}(\alpha, \text{s}) + 6 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$	-1072,98	-982,62
$6 \text{HCl}(\text{g}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{FeCl}_3(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-714,51	-65,61
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{SH}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{SH}(\text{l})$	-217,82	-40,1
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2,5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-216,05	-1235,79

Tabla 1 - 3. Valores de ΔS y ΔG para varios procesos isobáricos e isotérmicos (a 25 °C y 1 bar) calculados sobre la base de los datos termodinámicos de la Tabla 1.2.

Proceso	Temperatura	ΔH (kJ/K mol)	ΔS (J/K mol)
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	353,3	30,8	-87,2
$\text{CS}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{l})$	319,4	26,74	-83,7
$\text{CCl}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CCl}_4(\text{l})$	349,9	30,00	-85,8
$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$	353,9	30,1	-85,1
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_{10}\text{H}_{22}(\text{l})$	447,2	38,75	-86,7
$(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{l})$	250,1	21,51	-86,0

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (g) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (l)$	351,5	38,6	-110,0
$\text{H}_2\text{S} (g) \rightleftharpoons \text{HS}_2 (l)$	212,8	18,7	-87,9
$\text{Hg} (g) \rightleftharpoons \text{Hg} (l)$	629,8	59,3	-94,2
$\text{CH}_4 (g) \rightleftharpoons \text{CH}_4 (l)$	111,7	8,18	-73,2
$\text{CH}_3\text{OH} (g) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} (l)$	337,9	35,21	-104,1
$\text{H}_2\text{O} (g) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (l)$	373,15	44,14	-108,9

Tabla 1 – 4. Entropías estándar de condensación de vapores en su temperatura de condensación normal. Adaptado de **Atkins, P. W.(1999)** *Physical Chemistry* Sixth edition. Oxford University Press, Oxford, página 931.

1 - 9. Fórmulas termodinámicas

Las variables termodinámicas más comunes son ocho: p , V , T , E , H , S , A y G . Esto implica que habrá $8 \times 7 \times 6 = 336$ primeras derivadas parciales de una variable respecto de otra a una tercera constante. Además entre ellas habrá un número mucho mayor de relaciones. En 1914 Percy W. Bridgman ideó un sistema que permite deducir la primera derivada parcial en función de tres magnitudes que en la mayoría de los casos son las que se determinan experimentalmente: $(\partial V / \partial p)_T$

$(\partial V / \partial T)_P$ y $(\partial H / \partial T)_P = C_P$. Para obtener una derivada parcial se parte de

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{(\partial x)_z}{(\partial y)_z}$$

donde x, y, z son 3 cualesquiera propiedades termodinámicas. Las ecuaciones de Bridgman son:

$$(\partial T)_P = -(\partial p)_T = 1$$

$$(\partial V)_P = -(\partial p)_V = (\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial S)_P = -(\partial p)_S = C_P/T$$

$$(\partial E)_P = -(\partial p)_E = C_P - p(\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial H)_P = -(\partial p)_H = C_P$$

$$(\partial G)_P = -(\partial p)_G = -S$$

$$(\partial A)_P = -(\partial p)_A = -S - p(\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial V)_T = -(\partial T)_V = -(\partial V/\partial p)_T$$

$$(\partial S)_T = -(\partial T)_S = (\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial E)_T = -(\partial T)_E = T(\partial V/\partial T)_P + p(\partial V/\partial p)_T$$

$$(\partial H)_T = -(\partial T)_H = -V + T(\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial G)_T = -(\partial T)_G = -V$$

$$(\partial A)_T = -(\partial T)_A = p(\partial V/\partial p)_T$$

$$(\partial S)_V = -(\partial V)_S = C_P(\partial V/\partial T)_P/T + (\partial V/\partial T)_P^2$$

$$(\partial E)_V = -(\partial V)_E = C_P(\partial V/\partial p)_T + T(\partial V/\partial T)_P^2$$

$$(\partial H)_V = -(\partial V)_H = C_P(\partial V/\partial p)_T + T(\partial V/\partial T)_P^2 + V(\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial G)_V = -(\partial V)_G = -V(\partial V/\partial T)_P - S(\partial V/\partial p)_T$$

$$(\partial A)_V = -(\partial V)_A = -S(\partial V/\partial p)_T$$

$$(\partial E)_S = -(\partial S)_E = pC_P(\partial V/\partial T)_P/T + p(\partial V/\partial T)_P^2$$

$$(\partial H)_S = -(\partial S)_H = -V C_P/T$$

$$(\partial G)_S = -(\partial S)_G = -V C_P/T + S(\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial A)_S = -(\partial S)_A = pC_P(\partial V/\partial p)_T/T + p(\partial V/\partial T)_P^2 + S(\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial H)_E = -(\partial E)_H = -V [C_P - p(\partial V/\partial T)_P] - p[C_P(\partial V/\partial p)_T + T(\partial V/\partial T)_P^2]$$

$$(\partial G)_E = -(\partial E)_G = -V [C_P \square p(\partial V/\partial T)_P] + S[T(\partial V/\partial T)_P + p(\partial V/\partial p)_T]$$

$$(\partial A)_E = -(\partial E)_A = p[C_P(\partial V/\partial p)_T + T(\partial V/\partial T)_P^2]$$

$$(\partial G)_H = -(\partial H)_G = -V(C_P + S) + TS(\partial V/\partial T)_P$$

$$(\partial A)_H = -(\partial H)_A = -[S + p(\partial V/\partial T)_P][V - T(\partial V/\partial T)_P] + p(\partial V/\partial p)_T$$

$$(\partial A)_G = -(\partial G)_A = -S[V + p(\partial V/\partial p)_T] - pV(\partial V/\partial T)_P$$

Referencias bibliográficas:

Atkins, P. W.– De Paula, J., (2007): *Química Física*, Octava edición. Editorial médica panamericana.

Glasstone, S. (1974): *Termodinámica para Químicos*. 4ª. Edición. Editorial Aguilar. Madrid.

Klotz, M. Rosenberg, R. M., (1994): *Chemical Thermodynamics Basic Theory and Methods*. 5th. Edition. John Wiley & Sons. New York.

Laidler, K. J., Meiser, J. H., (1997): *Fisicoquímica*, 1ª edición en español, C.E.C.S.A. México.

MacDonald, J.J. Equilibrium, free energy and entropy: rates and differences. *J. Chem. Educ.* **67**, 380 (1990).

Cuestionario

- 1 – 1.¿Qué magnitud mide la disminución de la función de trabajo en un proceso isotérmico?
- 1 – 2.¿Cómo se define la función energía libre?
- 1 – 3.¿Cómo viene medida la variación de la energía libre con la temperatura en procesos reversibles e isobáricos?
- 1 – 4.¿Cómo viene medida la variación de la energía libre con la presión en procesos reversibles e isotérmicos?
- 1 – 5.¿Cuál es la forma más común para expresar la ecuación de Gibbs - Helmholtz para transformaciones finitas?
- 1 – 6.¿Cómo varía la energía libre en procesos espontáneos isotérmicos e isobáricos?
- 1 – 7.¿Qué entiende por proceso endergónico?

Cuando se convenza que le resulta imposible resolver un problema, lea la teoría que explica su fundamento.

Ejercicios y problemas

1 – 1 Demostrar que para un mol de gas ideal se cumple que en una transformación isotérmica reversible, la variación de energía libre es igual a la variación de la función de trabajo.

1 – 2 Hallar la expresión que de la variación de energía libre de un mol de gas que cumpla con la ecuación de van der Waals en una transformación isotérmica, reversible en la que sólo se efectúa trabajo de expansión.

1 – 3 Hallar la expresión que de la variación de la función de trabajo de un mol de gas cuando cumpla con la ecuación de van der Waals en una transformación isotérmica, reversible en la que sólo se efectúa trabajo de expansión.

1 – 4 Calcular la expresión de la variación de la función de trabajo para n moles de gas que cumplan con la ecuación de Berthelot

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{TV^{M2}}$$

en transformaciones reversibles e isotérmicas en las que no hay intercambio de trabajo útil con el medio exterior.

1 – 5 Demostrar que para una transformación reversible, isotérmica que ocurra en un sistema cerrado

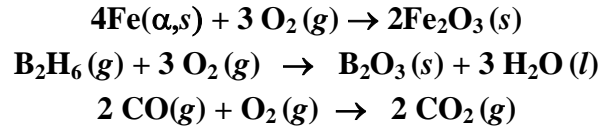
$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right]_V = -\frac{E}{T^2}$$

1 – 6 Demostrar que para una transformación finita, reversible e isotérmica que ocurra en un sistema cerrado

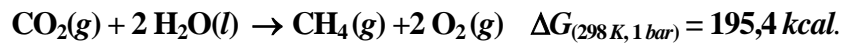
$$\Delta A = \Delta E + T \left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T} \right]_V$$

1 – 7 Los líquidos son poco compresibles. La variación del volumen de un líquido con la presión puede expresarse mediante la ecuación $V = V_0(1 - \beta p)$ donde β es el coeficiente de compresibilidad y V_0 es el volumen del líquido cuando la presión es prácticamente cero. Deducir una expresión para la variación de la energía libre que acompaña a la compresión isotérmica de un líquido desde una presión p_A hasta una presión p_B .

1 – 8 Empleando los valores de la tabla de la Figura 1 – 2, calcule los valores de ΔG^0 , ΔH^0 y ΔS^0 para las siguientes reacciones e indique si en esas condiciones ocurrirán espontáneamente:

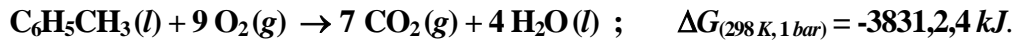


1 – 9 Para la reacción



Indicar si esa reacción ocurrirá espontáneamente

1 – 10 Para la combustión del tolueno



1 – 11 Empleando los datos de la tabla de la Figura 1 – 2, calcular la energía libre estándar de formación del tolueno.

1 – 12 Demostrar sin usar las tablas de Bridgman que

$$(\partial G/\partial T)_V = -S + V(\partial p/\partial T)_V$$

1 – 13 Utilizando las tablas de Bridgman comprobar que

$$(\partial H/\partial p)_S = (\partial G/\partial p)_T$$

II. TERMODINÁMICA DE SISTEMAS ABIERTOS

2 – 1. Propiedades termodinámicas y sistemas abiertos

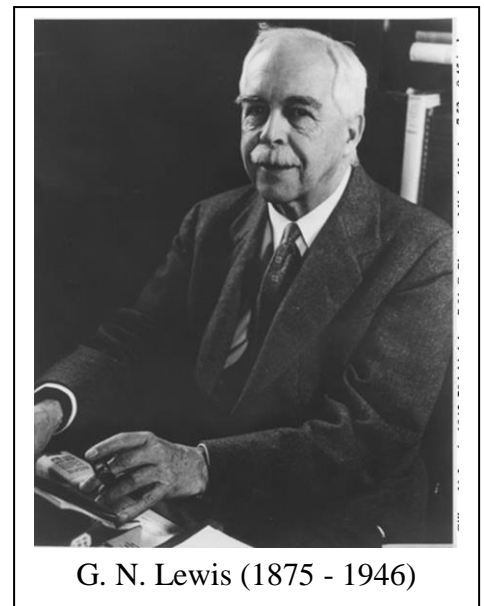
Hasta ahora hemos considerado las distintas propiedades termodinámicas y su variación en sistemas cerrados. En estos sistemas, la variación de cualquier propiedad termodinámica se debe a los cambios de estado del sistema y no a la variación de su masa. Sin embargo, cuando se trata de estudiar las propiedades de sistemas homogéneos formados por varios constituyentes — como pueden ser las soluciones líquidas o gaseosas, o sistemas heterogéneos donde las distintas fases pueden ser distintos modos de agregación de una misma sustancia, soluciones en equilibrio con algún soluto sin disolver, etc. — se hace necesario considerar *sistemas abiertos* para analizar como influye el agregado o la extracción de algún constituyente sobre el valor de las propiedades termodinámicas.

Siendo las propiedades termodinámicas magnitudes extensivas, sus valores, — aún cuando la presión y la temperatura permanezcan constantes — dependen de la masa del sistema y de su composición.

2 – 2. Propiedades parciales molares

El concepto de propiedades parciales molares fue desarrollado por Gibert Newton Lewis en 1907 y tiene una enorme importancia en el estudio de la Termodinámica de sistemas abiertos.

Los sistemas termodinámicos se caracterizan por sus variables de estado y en función de ellas se definen las coordenadas termodinámicas. En particular, interesa considerar las coordenadas termodinámicas extensivas de sistemas *homogéneos*. Si elegimos como variables de estado la presión, la temperatura y la composición, el valor de cualquier coordenada termodinámica extensiva ξ queda unívocamente determinado por una expresión del tipo



G. N. Lewis (1875 - 1946)

$$\xi = f(p, T, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots) \quad (2 - 1)$$

donde $n_A, n_B, \dots, n_I, \dots$ son los números de moles de los respectivos constituyentes A, B, \dots, I, \dots del sistema. La expresión más general para un cambio infinitesimal en las variables de estado del sistema que provoca un cambio infinitesimal en el valor de la propiedad ξ será

$$d\xi = \left(\frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{T, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} dp + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{p, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} dT + \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B, \dots, n_I, \dots} dn_A + \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A, \dots, n_I, \dots} dn_B + \dots + \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_I} \right)_{p, T, n_A, n_B, \dots} dn_I + \dots$$

La derivada parcial $(\partial \xi / \partial n_i)_{p, T, n_A, \dots}$ se llama *propiedad parcial molar del componente i* y la representaremos escribiendo una barra sobre el símbolo de la propiedad considerada. De modo que las propiedades molares de los componentes A, B, \dots, I, \dots , en un mezcla se expresan

$$\bar{\xi}_A = \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B, \dots, n_I, \dots}$$

$$\bar{\xi}_B = \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A, \dots, n_I, \dots}$$

y

$$\bar{\xi}_i = \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_A, n_B, \dots} \quad (2-3)$$

Sobre esta base, la ecuación (2-2) toma la forma

$$\begin{aligned} d\xi &= \left(\frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{p, T, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} dp + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{p, T, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} dT + \bar{\xi}_A dn_A + \bar{\xi}_B dn_B + \dots + \bar{\xi}_I dn_I + \dots \\ &= \left(\frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{p, T, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} dp + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{p, T, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} dT + \sum_I \bar{\xi}_I dn_I \end{aligned} \quad (2-4)$$

En muchos procesos termodinámicos, — especialmente en las reacciones químicas — tanto la presión como la temperatura del estado final coinciden con los respectivos valores del estado inicial, de modo que esos cambios pueden considerarse como efectuados a presión y temperatura constantes.

Para una transformación isobárica e isotérmica, $dp = dT = 0$ y

$$d\xi_{p, T} = \bar{\xi}_A dn_A + \bar{\xi}_B dn_B + \dots + \bar{\xi}_I dn_I + \dots = \sum_I \bar{\xi}_I dn_I \quad (2-5)$$

Para un sistema de composición definida, formado por n_A moles del componente A , n_B moles del componente B , \dots , n_I moles del componente I , \dots , la integración de la (2-5) nos lleva a

$$\xi_{P,T,N} = n_A \bar{\xi}_A + n_B \bar{\xi}_B + \dots + n_I \bar{\xi}_I + \dots = \sum n_I \bar{\xi}_I \quad (2-6)$$

en la que el subíndice N indica que la composición es constante.

Supongamos ahora que en ese sistema, en el cual la coordenada termodinámica extensiva ξ está dada por la expresión (2 - 6), se produce una variación infinitesimal de la composición manteniéndose constantes la presión y la temperatura. Obviamente, el valor de la coordenada ξ del sistema sufrirá una variación $d\xi$. Ese cambio infinitesimal se obtiene por diferenciación de la (2 -6) y

$$\begin{aligned} d\xi_{P,T} &= (n_A d\bar{\xi}_A + \bar{\xi}_A dn_A) + (n_B d\bar{\xi}_B + \bar{\xi}_B dn_B) + \dots + (n_I d\bar{\xi}_I + \bar{\xi}_I dn_I) + \dots \\ &= (n_A d\bar{\xi}_A + n_B d\bar{\xi}_B + \dots + n_I d\bar{\xi}_I + \dots) + (\bar{\xi}_A dn_A + \bar{\xi}_B dn_B + \dots + \bar{\xi}_I dn_I + \dots) \\ &= \sum n_I d\bar{\xi}_I + \sum \bar{\xi}_I dn_I \end{aligned} \quad (2-7)$$

Esta es una expresión general, que da la dependencia de una propiedad termodinámica del sistema con la composición y que es válida tanto para sistemas de composición variable como para sistemas de composición constante que evolucionan a presión y temperaturas constantes. Resulta obvio, de la comparación con la (2 - 5), que para un sistema de composición constante que evoluciona a presión y la temperatura constantes

$$\bar{\xi}_A dn_A + \bar{\xi}_B dn_B + \dots + \bar{\xi}_I dn_I + \dots = \sum \bar{\xi}_I dn_I = 0$$

2 - 3. Significado físico de la propiedad parcial molar

Supongamos que la propiedad termodinámica extensiva ξ de la sección anterior es la entalpía. De la definición (2 - 3) resulta que la entalpía parcial molar de un componente i en una mezcla (homogénea o heterogénea) es el incremento en el valor total de la entalpía del sistema resultante de la adición — a temperatura y presión constantes — de un mol de ese componente a una cantidad tan grande del sistema que su composición se pueda considerar virtualmente invariable.

Otra manera de interpretar el significado físico de una propiedad parcial molar surge de la expresión (2 - 6). En efecto, de esta expresión se deduce que la propiedad parcial molar ξ de cualquier constituyente en una mezcla es la contribución que por mol hace dicho constituyente a la propiedad total del sistema a presión y temperatura constante.

Resulta evidente que la suma de las propiedades parciales de todos los constituyentes en una mezcla es igual al valor de la propiedad del sistema. Pero esto no nos debe llevar a afirmar que el valor de la propiedad parcial molar es igual al valor de la propiedad para un mol de ese componente al estado puro. Más adelante veremos que esto sólo es cierto en el caso de algunas soluciones que

llamaremos ideales y que en las soluciones reales el valor de la propiedad parcial molar difiere del valor que tiene esa propiedad cuando se trata de un mol de ese componente en estado puro. Como ejemplo mencionaremos que al mezclar medio litro de agua con medio litro de alcohol etílico, en forma isotérmica e isobárica, no se obtiene un litro de solución acuosa de alcohol sino un volumen ligeramente menor. Esto significa que el volumen molar de alcohol puro es diferente al volumen parcial molar del alcohol en la solución, aún a la misma presión y temperatura. Análogamente, el volumen molar del agua difiere del volumen molar parcial del agua en la solución hidroalcohólica.

Debemos notar que, al igual que las demás propiedades de la materia que están referidas a la unidad de masa — como el volumen específico, el calor específico, la superficie específica, etc., — las propiedades parciales molares son propiedades específicas¹ y, por lo tanto, no son coordenadas extensivas sino que se asimilan a las coordenadas intensivas.

2 – 4. La energía libre parcial molar. El potencial químico

La energía libre molar de un componente en una mezcla fue llamada por Josiah Willard Gibbs *potencial químico molar* o, en forma abreviada, *potencial químico*. Por una cuestión de tradición el potencial químico de un componente en una mezcla se representa con la letra griega μ . De modo que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_A, n_B, \dots} = \mu_i \quad (2 - 8)$$

y para el potencial químico la expresión general (2 – 4) toma la forma

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right) dp_{T, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) dT_{P, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} + \sum \mu_i dn_i \quad (2 - 9)$$

Como hemos visto en el capítulo anterior, para un sistema de composición definida

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (1 - 20)$$

y

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (1 - 19)$$

¹ Si bien la acepción más general de *mol* es la del Número de Avogadro de partículas, se la suele asimilar también a la *masa* de esa cantidad de partículas.

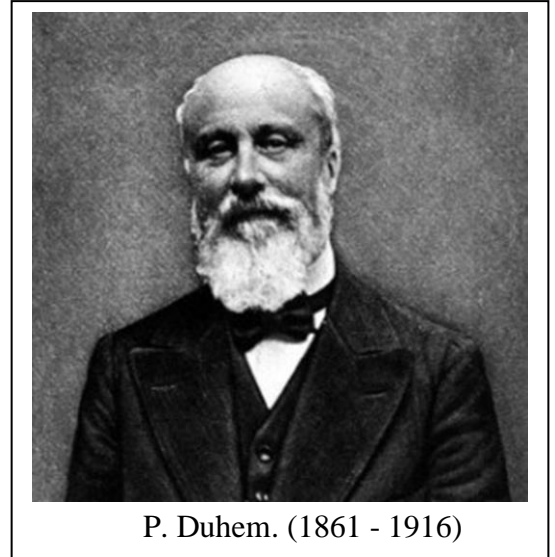
de donde

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (2 - 10)$$

Expresión deducida independientemente por Josiah Willard Gibbs en 1875 y Pierre Duhem en 1886 y que por ello se conoce como *ecuación de Gibbs – Duhem*. La principal utilidad de esta ecuación reside en su aplicación a equilibrios entre fases, particularmente líquido – vapor y es empleada para los cálculos en los procesos industriales de destilación.

Para un sistema de composición definida en una transformación a presión y temperatura constantes, la ecuación de Gibbs – Duhem toma la forma sencilla

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (2 - 11)$$



P. Duhem. (1861 - 1916)

2 – 5. Equilibrio en sistemas heterogéneos

La condición general de equilibrio para todo sistema cerrado está dada por

$$G_{P,T} = 0$$

Si el sistema está constituido por dos o más fases, la condición de que el sistema sea cerrado no excluye la posibilidad de intercambio de materia entre las distintas fases.

Consideremos el caso más sencillo en el cual las fases, líquida y vapor, de una sustancia pura se encuentran en equilibrio. Sea μ_L el potencial químico de la fase líquida y μ_V el potencial químico de la fase vapor. Supongamos que el sistema se encuentra en equilibrio a una temperatura T y a una presión p en un cilindro provisto de un émbolo de masa despreciable. Supongamos que se levanta el émbolo para provocar una disminución de la presión en el interior del sistema. Se observa experimentalmente que una parte del líquido se vaporiza lo que provoca un aumento de la presión del vapor. Consideremos el caso en que para alcanzar la presión original hubo una transferencia de un mol de líquido a la fase vapor. Alcanzado el *nuevo equilibrio*, para esta transformación finita

$$\Delta G_{P,T} = 0$$

pero para alcanzar este equilibrio, la fase vapor incrementó su potencial químico en μ_V y el líquido disminuyó su potencial químico en μ_L . De aquí deducimos que la variación de energía libre es

$$\Delta G_{P,T} = \mu_V - \mu_L = 0$$

luego

$$\mu_V = \mu_L \quad (2 - 12)$$

Esto implica que

En un sistema en equilibrio los potenciales químicos de un componente en distintas fases tiene el mismo valor

Ejemplo 2.1

A 319,4 K y 1 atm, las entropías molares del sulfuro del carbono líquido y vapor son, respectivamente, 156,1 y 239,8 JK⁻¹ mol⁻¹. El calor molar de vaporización en esas condiciones es 26,74 kJ/mol. Demuestre que el sistema está en equilibrio. Sabiendo que, en esas condiciones, el calor molar de formación del sulfuro de carbono líquido es 89,96 kJ/K mol, calcule el potencial químico de esta sustancia en ambas fases.

Solución:

La condición general de equilibrio a presión y temperatura constante es $\Delta G = 0$. A partir de la ecuación (1 - 30)

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T \Delta S = 26,74 - 319,4 \times (239,8 - 156,1) \times 10^{-3} \\ &= 0 \end{aligned}$$

Por lo tanto, el sistema está en equilibrio.

El potencial químico del sulfuro de carbono líquido en estas condiciones viene dado por

$$\begin{aligned} \mu_{liq.} &= \bar{H}_{liq.} - T \bar{S}_{liq.} \\ &= 89,96 - 319,4 \times 156,1 \times 10^{-3} = 40,10 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Dado que el sistema está en equilibrio, el potencial químico del sulfuro de carbono vapor tiene el mismo valor en ambas fases.

2 - 6. Relación entre el potencial químico de un componente en una mezcla y la temperatura

Dada la definición de potencial químico

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_A,n_B,\dots} = \mu_i \quad (2-8)$$

la variación del potencial químico de un constituyente en un sistema con la temperatura se obtiene derivando esta ecuación respecto de la temperatura

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,N} \quad (2-13)$$

y, como

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (1-19)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_A,n_B,\dots} \quad (2-14)$$

Pero, de acuerdo con la definición general (2-3), el segundo miembro de esta ecuación es la entropía molar parcial del componente i con signo negativo. De modo que

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,N} = -\bar{S}_i \quad (2-15)$$

Es decir, el incremento del potencial químico de un componente con la temperatura viene medido por la disminución de su entropía parcial molar.

Es fácilmente demostrable que

$$\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (2-16)$$

de modo que introduciendo la (2-15) en la (2-16) y reordenando

$$\left[\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T}\right]_{P,N} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} \quad (2-17)$$

que es una de las formas de la ecuación de Gibbs - Helmholtz. Esta ecuación da la variación del potencial químico con la temperatura a presión y composición constantes de un constituyente en una solución.

2 – 7. Variación del potencial químico de un componente en una mezcla con la presión

De manera similar a la demostración de la variación del potencial químico con la temperatura se puede demostrar que

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,N} = \bar{V}_i \quad (2 - 18)$$

La velocidad de variación del potencial químico con la presión de un componente determinado de un sistema, a temperatura constante, es igual al volumen parcial molar del dicho componente.

Ejemplo 2.2

Se tiene una mezcla de 0,5 moles de He y 0,5 moles de Ar a ejerciendo una presión total de 0,8 atm a una temperatura de 613,15 K. Se comprime la mezcla de manera isotérmica hasta alcanzar una presión de 2,5 atm. Calcular la variación del potencial químico de cada gas (expresadas en $J.mol^{-1}$) suponiendo que la mezcla gaseosa se comporta idealmente.

Solución:

La dependencia del potencial químico de un componente en una mezcla viene dada por la ecuación (2 – 18)

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,N} = \bar{V}_i$$

Por lo tanto, para cada componente

$$d\mu_i = \bar{V}_i dp = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,N} dp$$

Como la mezcla gaseosa se supone de comportamiento ideal,

$$V = n_i \frac{RT}{p}$$

y

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,N} = \frac{RT}{p}$$

Luego

$$d\mu_i = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p$$

Integrando a temperatura constante para cada gas

$$\begin{aligned} \Delta\mu_i &= RT \ln \frac{p_f}{p_i} \\ &= 8,314 \times 613,15 \times \ln \frac{2,5}{0,8} = 5808,5 \frac{J}{mol} \end{aligned}$$

Ejemplo 2.3

Los cálculos muestran que el valor de la energía libre molar del vapor de agua a 25 °C y 1 bar es $-228,57 \text{ kJ/mol}$. En las mismas condiciones, la energía libre molar del agua líquida es $-237,14 \text{ kJ/mol}$. ¿Puede haber equilibrio entre ambas fases en esas condiciones? En caso de que las fases no se encuentren en equilibrio ¿Cuál debe ser la presión de vapor del agua a 25 °C? Considere comportamiento ideal del vapor de agua en el equilibrio.

Solución

Dado que la condición de equilibrio es que la energía libre molar en ambas fases tenga el mismo valor, la diferencia entre los valores demuestra que las fases no pueden coexistir en equilibrio.

Para que el vapor esté en equilibrio con el líquido la presión debe tener un cierto valor p_V que haga que la energía libre molar del vapor sea $-237,14 \text{ kJ/mol}$.

Siendo

$$dG^M = V^M dp - S^M dT$$

a temperatura constante es

$$dG^M = V^M dp$$

y como el vapor se comporta idealmente

$$V^M = \frac{RT}{p}$$

por lo que

$$dG^M = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p$$

Integrando

$$\Delta G^M = RT \ln \frac{P}{P_V}$$

Para que la energía libre molar del vapor de agua se haga igual a la del líquido, ΔG^M debe variar en $-237,14 - (-228,57) \text{ kJ/mol}$, es decir

$$\Delta G^M = -8,57 \text{ kJ/mol}$$

Por lo que, expresando la presión en pascales y ΔG^M en J/mol

$$RT \ln 10^5 - RT \ln p_V = 8570 \text{ kJ/mol}$$

y

$$\begin{aligned} -\ln p_V &= \frac{8570}{RT} - \ln 10^5 = \frac{8570}{8,314 \times 298,15} - 11,5129 \\ &= -8,05563 \end{aligned}$$

de donde

$$P_V = 3151,5 \text{ Pa} \equiv 23,6 \text{ torr}$$

Referencias bibliográficas

Atkins, P. W.– De Paula, J., (2007): *Química Física*, Octava edición. Editorial médica panamericana.

Díaz Peña, M. Roig Muntaner, A., (1969) : *Tratado general de Química Física* Tomo IV. Ed. Alhambra. Madrid.

Glasstone, S., (1969): *Termodinámica para Químicos*. 5ª. Edición. Ed. Aguilar. Madrid.

Klotz, M. Rosemberg, R. M., (1994): *Chemical Thermodynamics Basic Theory and Methods*, 5th. Edition, John Wiley & Sons, New York. .

Zemansky, M. W. – Dittman, R. H., (1997): *Heat and Thermodynamics*, 7th edition, McGraw-Hill, New York.

Cuestionario

- 2 – 1. ¿A qué se llama propiedad parcial molar de un componente en una mezcla?
- 2 – 2. ¿Qué expresión general, válida tanto para sistemas de composición variable como para sistemas de composición constante, da la dependencia de una propiedad termodinámica de un sistema con la composición en transformaciones isobáricas e isotérmicas?
- 2 – 3. ¿Cuál es el significado físico de una propiedad parcial molar?
- 2 – 4. ¿Cómo se define potencial químico?
- 2 – 5. ¿Cuál es la expresión matemática de la ecuación de Gibbs - Duhem?
- 2 – 6. Escriba las expresiones que dan la dependencia del potencial químico con la temperatura a presión y composición constantes y del potencial químico con la presión a temperatura y composición constante
- 2 – 7. ¿Qué forma toma la ecuación de Gibbs - Duhem para un sistema de composición definida que evoluciona a presión y temperatura constantes?
- 2 – 8. ¿Cuál es la condición más general de equilibrio para un sistema de un componente en varias fases?
- 2 – 9. ¿Cuál es la expresión de la ecuación de Gibbs – Helmholtz?
- 2 – 10. ¿Qué coordenada termodinámica le indica la velocidad de variación del potencial químico con la presión de un componente determinado de un sistema, en una transformación isotérmica?
- 2 – 11. Dado un sistema formado por dos fases de una misma sustancia que no está en equilibrio, indique en qué sentido se producirá la transformación.

Ejercicios y problemas

2-1. Indique si el potencial químico es una propiedad intensiva o extensiva. Justifique su respuesta.

2-2. Demostrar que $\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$

2-3. A partir de la (2-16) deducir la (2-17)

2-4. Utilizando las ecuaciones (2-) y (1-20) demostrar la (2-18)

2-5. Encontrar la expresión que da la variación del potencial químico de un componente en una solución con la presión en un proceso isotérmico suponiendo que ese componente se comporta como gas ideal.

2-6. Sometiendo al grafito a altísimas presiones, pueden obtenerse diamantes. Sobre la base de que la energía libre de formación del grafito es 0 y la del diamante es $2,91 \times 10^3 \text{ J/mol}$ calcular la presión mínima (aproximada) para efectuar esa transformación. Las densidades de ambas formas alotrópicas pueden considerarse independientes de la presión y a 25°C son 2,25 y 3,51 g/cm^3 .

III. EQUILIBRIO DE FASES

3 – 1. Introducción

En estas secciones analizaremos procesos relacionados con los equilibrios entre dos o más fases de un sistema cerrado en su conjunto. Esos equilibrios pueden verificarse entre distintos modos de agregación de una sustancia o de una solución, por ejemplo, el equilibrio líquido - vapor de un sistema que contiene agua y alcohol etílico en el que ambas sustancias se encuentran presentes tanto en la fase líquida como en la fase vapor. Los equilibrios físicos que aquí se analicen son extensibles a las transiciones de estructura cristalina de sólidos.

Los casos más sencillos de estudiar son aquellos en los que el equilibrio físico se verifica entre dos fases diferentes de un mismo componente.

3 – 2. Equilibrios físicos en sistemas de un componente

Utilizando un razonamiento similar al empleado en la Sección 1 - 6, podemos encontrar la relación entre la energía libre por mol de una sustancia que se encuentra en un sistema cerrado en dos modos de agregación o dos estructuras cristalinas. Para este tipo de sistema, la condición más general de equilibrio es

$$\Delta G_{P,T} = 0 \quad (3 - 1)$$

Si, mediante algún procedimiento, transferimos un mol de esa sustancia de una fase a la otra manteniendo constantes la presión y la temperatura, alcanzado el equilibrio seguirá vigente la (3 – 1). Si G_A^M es la energía libre de un mol de la sustancia en la fase A y G_B^M la energía de un mol de sustancia en la fase B, la variación de energía libre será

$$\Delta G_{P,T} = G_B^M - G_A^M$$

Como el sistema está en equilibrio

$$G_B^M = G_A^M \quad (3 - 2)$$

Esto significa que

En un sistema en equilibrio formado por dos fases de una misma sustancia, a una presión y temperatura dadas, la energía libre molar es la misma en cada fase.

Si las fases A y B no están en equilibrio y se transfiere una pequeña cantidad dn_A desde la fase A a la fase B en el sentido de alcanzar el equilibrio, a presión y temperatura constante se tendrá

$$dG_B^M - dG_A^M < 0 \quad (3 - 3)$$

y, en consecuencia

$$dG_B^M < dG_A^M \quad (3 - 4)$$

Por lo tanto

En un sistema que no está en equilibrio, formado por dos fases de una misma sustancia, la sustancia tenderá a pasar espontáneamente de la fase donde tiene la energía libre por mol más elevada a la fase donde tiene la energía libre por mol más baja.

En el caso de que existiera más de una sustancia en el sistema bifásico que no está en equilibrio, se puede demostrar fácilmente que si una sustancia pasa espontáneamente de una fase a la otra, a esa presión y temperatura, es por que tiene potencial químico mayor en la fase original. En este aspecto el potencial químico se asemeja a los demás tipos de potencial, eléctrico, gravitatorio, etc., ya que el cambio espontáneo siempre va dirigido en el sentido de los potenciales decrecientes.

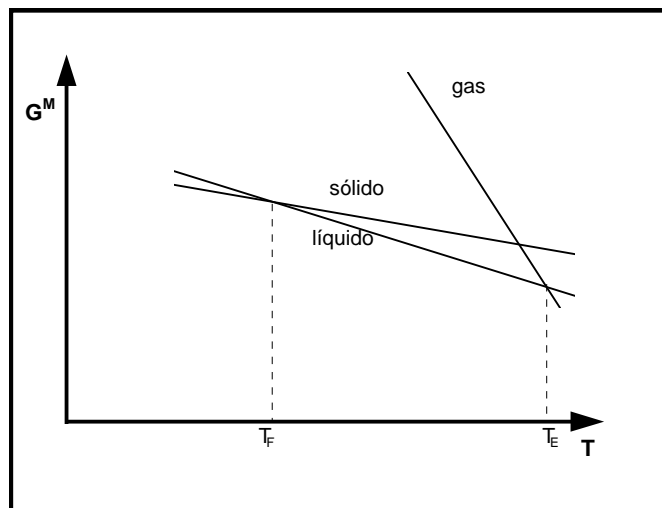


Figura 3 – 1. Dependencia de la energía libre molar de las fases sólida, líquida y vapor con la temperatura a presión constante.

El gráfico de la Figura 3 – 1 muestra la variación de la energía libre por mol con la temperatura para una sustancia dada

Las distintas rectas se obtienen a partir de

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (1 - 19)$$

A una presión y temperatura dadas, la entropía de la fase vapor es mayor que la de la fase líquida y esta es mayor que la de la fase sólida, lo que justifica la inclinación de las tres curvas. Si en dos fases la sustancia tiene la misma energía libre molar ambas fases coexisten en equilibrio. Si el componente tiene la misma energía libre molar en las tres fases, se encuentra en su punto triple.

La dependencia de la energía libre molar con la presión, a temperatura constante, viene dada por

$$\left(\frac{\partial G^M}{\partial p}\right)_T = V \quad (1 - 20)$$

Como el volumen es siempre positivo, una disminución de la presión provoca un desplazamiento de las curvas tal como se ilustra en la Figura 3 – 2.

Observemos que una disminución de la presión provoca un descenso de las temperaturas de ebullición y de fusión. El descenso de la temperatura de ebullición es más notorio debido a la diferencia entre los volúmenes molares de ambas fases.

A una presión lo suficientemente baja, la curva del vapor intercepta a la del sólido antes de que esta corte a la del líquido. En ese punto el sólido se volatiliza en lugar de fundir.

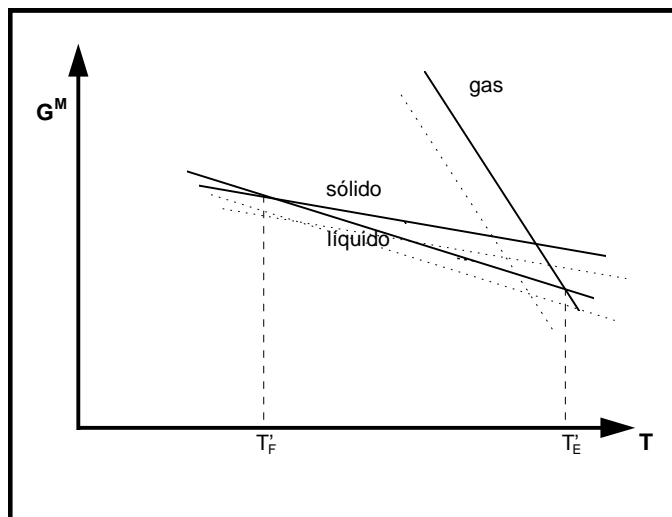
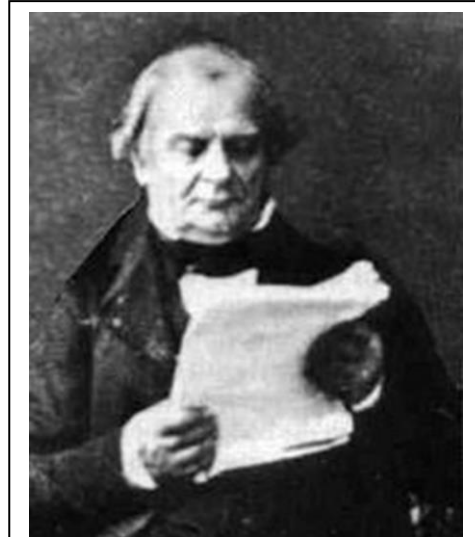


Figura 3 – 2. Dependencia de la energía libre molar de las fases sólida, líquida y vapor con la temperatura a presión constante. Las líneas punteadas corresponden a una presión menor.

A una presión en particular, las curvas del sólido, líquido y vapor se cortan en el punto triple.

3 – 3. La ecuación de Clapeyron

En la sección anterior hemos visto que si dos fases de una misma sustancia pura se encuentran en equilibrio entre sí, poseen la misma energía libre molar a esa presión y temperatura. Si se modifica la presión a temperatura constante o la temperatura a presión constante, una de las fases se transforma en la otra. Por ejemplo, se puede tener en equilibrio agua líquida y su vapor a 1 atm y 100 °C, pero al llevar la temperatura a 150 °C manteniendo constante la presión todo el líquido se habrá vaporizado. Sin embargo, si se modifican la presión y la temperatura de manera tal que ambas energías libres molares sean iguales ambas fases continuarán coexistiendo.



B. P. E. Clapeyron (1799–1864)

En 1834, Benoit Paul Emile Clapeyron encontró la relación entre la presión y la temperatura que permite mantener iguales lo que en términos modernos son las energías libres molares (o los potenciales químicos) de dos fases de una misma sustancia.

Si las dos fases *A* y *B* de la misma sustancia están en equilibrio

$$G_B^M = G_A^M$$

y si en una transformación infinitesimal la presión y la temperatura varían de modo tal que ambas fases se mantengan en equilibrio

$$dG_B^M = dG_A^M \quad (3-5)$$

Como la energía libre molar depende de la presión y de la temperatura, la (3 – 5) puede escribirse

$$\left(\frac{\partial G_A^M}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G_A^M}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial G_B^M}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G_B^M}{\partial T}\right)_p dT \quad (3-6)$$

Dado que en un cambio entre fases no hay otro trabajo que no sea el de expansión se pueden utilizar las ecuaciones (1 – 19) y (1 – 20) y la ecuación (3 – 6) se convierte en

$$V_A^M dp - S_A^M dT = V_B^M dp - S_B^M dT \quad (3-7)$$

o

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_B^M - S_A^M}{V_B^M - V_A^M} = \frac{\Delta S^M}{\Delta V^M} = \frac{\Delta H^M}{T\Delta V^M} \quad (3-8)$$

donde ΔS^M es la variación de entropía que acompaña a la transferencia de un mol de sustancia de la fase A a la B y, por lo tanto, es igual a $\Delta H^M / T$ la entalpía molar de transición a la temperatura T . ΔV^M es la diferencia entre los volúmenes molares de ambas fases.

Esta ecuación se conoce como *ecuación de Clapeyron* y se aplica al equilibrio entre dos fases cualesquiera de una misma sustancia o a la transición entre dos formas cristalinas.

3 – 4. Equilibrios sólido - líquido

La temperatura a la cual coexisten en equilibrio las fases sólida y líquida de una sustancia a una presión dada se llama *temperatura de fusión*. Cuando la presión es 1 atm esa temperatura se llama *punto de fusión*. Si aplicamos la ecuación de Clapeyron a este caso, la temperatura T es la temperatura de fusión y la presión p es la presión exterior.

Si escribimos la (3 – 8) en forma invertida

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V^M}{\Delta H^M} \quad (3 - 9)$$

ΔV^M es la diferencia entre el volumen molar de la sustancia en fase líquida y el volumen molar en la fase sólida y ΔH^M es el calor molar de fusión a esa temperatura. Si se hubiesen tomado los volúmenes específicos, ΔH sería el calor de fusión por unidad de masa. De modo que la (3 – 9) se suele escribir

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_L - v_S)}{\Delta H_F} \quad (3 - 10)$$

A partir de los volúmenes específicos, o las densidades, de las fases sólida y líquida y del calor de fusión se puede determinar cuantitativamente la variación de la temperatura de fusión de una sustancia con la presión.

Siendo ΔH y T positivos, el signo de dT/dp queda determinado por ΔV . Si ΔV es positivo, o sea si el volumen específico del líquido es mayor que el del sólido, la temperatura de fusión aumenta con la presión. Si, en cambio, la densidad del líquido es mayor que la del sólido, la temperatura de fusión disminuye con la presión. Algunas sustancias como el agua, el bismuto, el antimonio, etc. tienen esta última característica.

3 – 5. Equilibrios líquido - vapor

La temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido se hace igual a la presión exterior se llama *temperatura de ebullición*. Por lo tanto, habrá tantas temperaturas de ebullición como

presiones soporte el líquido que va a hervir. La temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido se hace igual a 1 atmósfera se llama *punto de ebullición*. Para los equilibrios líquido - vapor la ecuación de Clapeyron

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_V - V_L)}{\Delta H_v} \quad (3 - 11)$$

da la variación de la temperatura de ebullición con la *presión exterior*.

Al utilizar la forma invertida debemos tener presente que se trata de determinar la relación entre la *presión de vapor*, y no de la presión exterior, con la temperatura.

$$\frac{dp_{vap}}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_v - V_L)} \quad (3 - 12)$$

3 – 6. Equilibrios de transición cristalina

La dependencia de la temperatura de transición entre dos formas cristalinas *A* y *B* de una misma sustancia con la presión, viene dada por la ecuación de Clapeyron

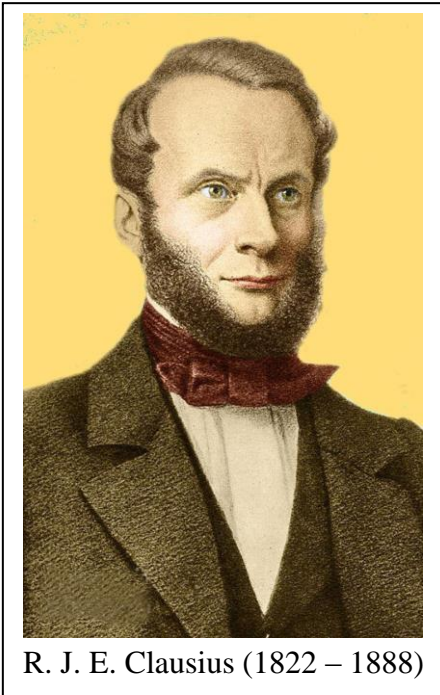
$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_B - V_A)}{\Delta H_{Trans}} \quad (3 - 13)$$

El primer miembro de esta ecuación es la variación de la temperatura de transición con la *presión externa*. V_B y V_A son los volúmenes molares — o específicos — de las fases *B* y *A* y ΔH_{Trans} es el calor molar — o específico — de la transición.

3 – 7. La ecuación de Clausius – Clapeyron

Para el caso de la transición líquido – vapor, salvo que la temperatura esté muy próxima al punto crítico, el volumen molar — o específico — del líquido es muy pequeño comparado con el volumen molar - o específico - del vapor, por supuesto, medidos a la misma presión y temperatura. Debido a ello, el volumen molar del líquido puede despreciarse frente al volumen molar del vapor y la ecuación de Clapeyron puede escribirse

$$\frac{dp_{vap}}{dT} = \frac{\Delta H_V^M}{TV_V^M} \quad (3-14)$$



R. J. E. Clausius (1822 – 1888)

A presiones muy bajas respecto de la del punto crítico, la presión de vapor puede considerarse como siendo ejercida por un gas ideal. En este caso es aplicable la ecuación de estado de los gases ideales $pV_V^M = RT$, donde V_V^M es el volumen molar de la fase vapor.

Por lo que la ecuación (3-14) puede escribirse

$$\frac{1}{p_{vap}} \frac{dp_{vap}}{dT} = \frac{\Delta H_V^M}{RT^2} \quad (3-15)$$

o

$$\frac{d \ln p_{vap}}{dT} = \frac{\Delta H_V^M}{RT^2} \quad (3-16)$$

Esta expresión se conoce históricamente como *ecuación de Clausius – Clapeyron* y fue deducida por Rudolf Julius Emanuel Clausius en 1850 en el desarrollo de una discusión sobre la ecuación de Clapeyron. Si bien es aproximada, ya que desprecia el volumen molar del líquido y considera que el vapor se comporta como ideal, tiene la ventaja de sencillez. Obviamente los resultados a los que se arriba son menos exactos que si se aplica la ecuación de Clapeyron.

3 – 8. Integración de la ecuación de Clausius – Clapeyron

Acabamos de mencionar que la ecuación de Clausius – Clapeyron tiene la ventaja de su gran sencillez. Si además de los supuestos de su deducción consideramos que el calor de vaporización es independiente de la temperatura en un intervalo $T_2 - T_1$, su integración en dicho intervalo de temperaturas permite calcular las respectivas presiones de vapor p_1 y p_2 . Esa integración da

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_V^M}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (3-17)$$

Si ΔH_V^M está dado en $cal\ mol^{-1}$ y $R = 1,987\ cal\ K^{-1}\ mol^{-1}$, expresando la anterior en logaritmos decimales

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_V^M}{4,576} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (3-18)$$

3 – 9. Relación entre la presión de vapor y la temperatura

Si suponemos que el calor de vaporización de una sustancia es independiente de la temperatura, la ecuación de Clausius - Clapeyron puede escribirse

$$\log p = -\frac{\Delta H_V^M}{4,576T} + Cte \quad (3 - 19)$$

Si se representa gráficamente el logaritmo decimal de la presión de vapor en función de la inversa de la temperatura se tendría que obtener una recta cuya pendiente es $-\Delta H_V^M / 4,576$. De este modo la pendiente de la recta puede suministrar una indicación aproximada del valor medio del calor molar de vaporización en el intervalo de temperaturas considerado.

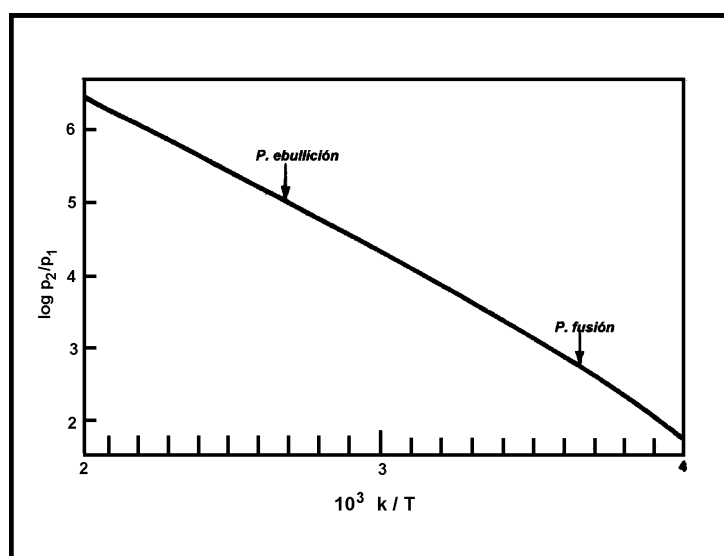


Figura 3 – 3. Dependencia de $\log p_2/p_1$ con $1/T$ para el equilibrio líquido - vapor del agua

Pero ΔH_V^M no es constante y la (3 – 19) sólo es aplicable para un intervalo restringido de temperaturas. Si se desean conocer los valores de presión de vapor en intervalos amplios de temperaturas, debe tenerse en cuenta la dependencia del calor molar de vaporización con la temperatura.

En el gráfico de la Figura 3 – 3 se representan los valores reales de $\log p_2/p_1$ en función de la inversa de la temperatura absoluta para el equilibrio líquido - vapor del agua. Del mismo se observa que para regiones no muy amplias, la curva puede asimilarse a una recta.

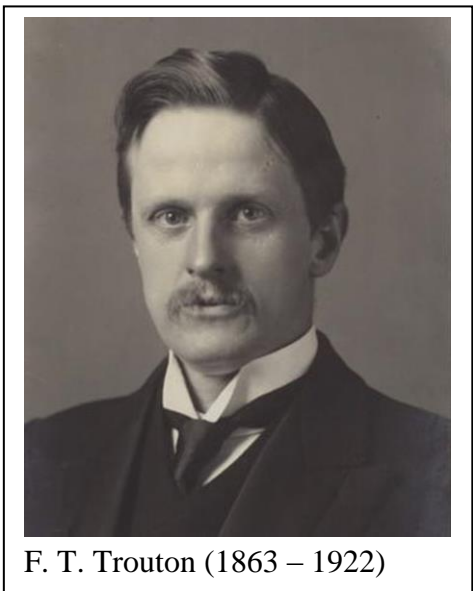
En muchos casos, el calor molar de vaporización se puede expresar como un desarrollo en serie de una función de la temperatura absoluta, como

$$\Delta H_V^M = \Delta H_0^M + \alpha T + \beta T^2 + \dots \quad (3 - 20)$$

donde ΔH_0^M , α , β , ... son constantes para el líquido dado. Introduciendo esta expresión en la ecuación de Clausius – Clapeyron puede aplicarse la misma a un intervalo más amplio de

temperaturas. No obstante ello, debemos tener presente que aún así la ecuación es aproximada pues desprecia el volumen molar del líquido y considera que el vapor se comporta como ideal.

3 – 10. La ecuación de Clausius – Clapeyron y la regla de Trouton



En 1884, Frederick Thomas Trouton (1863 – 1922) siendo aún un estudiante de Química, encontró una relación empírica entre el calor de vaporización de muchos líquidos y su temperatura absoluta. Dicha relación es

$$\frac{\Delta H_v^M}{T_{ebull}} \cong 88 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 21 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (3 - 21)$$

Esta regla se cumple para un gran número de líquidos cuyas masas moleculares relativas sean de alrededor de 100 y siempre que no estén asociados en esa fase. Pese a ser aproximada, es muy útil en algunos casos, permitiendo el cálculo de la presión de vapor a una determinada temperatura conociendo el calor molar de vaporización en el punto de ebullición. Sabiendo que en el punto de ebullición la presión

de vapor es 1 atm podemos escribir la ecuación de Clausius – Clapeyron

$$\log 1 = -\frac{\Delta H_v^M}{4,576 T_{ebull}} + Cte \quad (3 - 22)$$

Si es válida la regla de Trouton podemos despejar el valor de la constante, encontrando que la misma es $21 / 4,576 = 4,59$ (o, lo que es lo mismo $88/19,147$ si ΔH_v^M y R se expresan en el Sistema Internacional) De modo que podremos escribir en forma general

$$\log p(\text{atm}) = -\frac{\Delta H_v^M}{4,576 T} + 4,59 \quad (3 - 23)$$

que tiene, por supuesto, las limitaciones derivadas de las aproximaciones de Clausius y de Trouton.

3 – 11. Equilibrio sólido - vapor (volatilización)

En los equilibrios sólido - vapor se pueden aplicar los mismos razonamientos y utilizar ecuaciones similares a las que vimos para los equilibrios líquido – vapor. En efecto, podemos escribir la ecuación de Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{volat}^M}{T(V_V^M - V_S^M)}$$

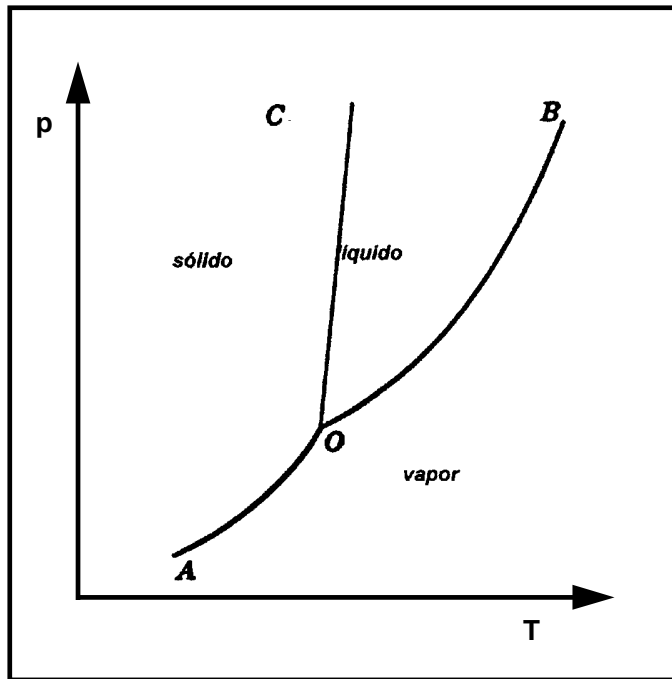


Figura 3 – 4. Diagrama de equilibrio de fases para una sustancia pura

También es válido utilizar las aproximaciones de Clausius despreciando el volumen molar del sólido y considerar que el vapor se comporta como ideal.

Si bien no se representa en este diagrama, la curva líquido - vapor es continua hasta un cierto punto llamado *punto crítico* cuya característica física observable es que en ese punto no hay superficie de discontinuidad entre las dos fases. Además, para temperaturas superiores a las correspondientes a ese punto es imposible licuar un gas por compresión isotérmica. Recordemos que las variables de estado correspondientes a ese punto se llaman *presión crítica*, *volumen crítico* y *temperatura crítica*.

Las curvas de presión de vapor de las fases sólida y líquida de una sustancia se cortan en un punto llamado *punto triple*. El diagrama de la Figura 3 – 4 representa los distintos equilibrios para una sustancia pura. La curva *AO* representa el equilibrio sólido - vapor. La curva *OB* corresponde a los equilibrios líquido - vapor y la curva *OC* a los de sólido - líquido

Las tres curvas antes mencionadas se encuentran en el punto triple donde coexisten en equilibrio las tres fases.

Se observa que en las cercanías del punto triple la curva de equilibrio sólido - vapor tiene una pendiente mayor que la curva de equilibrio líquido - vapor. La ecuación de Clausius – Clapeyron permite justificar esta característica.

Para la curva AO , la ecuación de Clausius - Clapeyron puede escribirse

$$\frac{dp_{vapsol}}{dT} = p_{vapsol} \frac{\Delta H_{volat}}{RT^2}$$

mientras que para la curva OB

$$\frac{dp_{vapliq}}{dT} = p_{vapliq} \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2}$$

En el punto triple la presión de vapor del sólido es igual a la presión de vapor del líquido y como la temperatura es la misma, los valores relativos de las pendientes de ambas curvas estarán dados por la relación entre los respectivos calores molares. Como establece la ley de Hess, la variación de entalpía para una determinada transición, en este caso sólido a vapor, a una determinada temperatura es independiente de si la misma se efectúa en una o varias etapas. De esto se deduce que el calor molar de volatilización a la temperatura del punto triple es igual al calor molar de fusión a esa temperatura más el calor molar de vaporización a la misma.

$$\Delta H^M_{volatilización} = \Delta H^M_{fusión} + \Delta H^M_{vaporización}$$

Siendo todos estos calores molares mayores que cero resulta que el calor molar de volatilización es mayor que el calor de vaporización, lo que explica porqué la pendiente de la curva AO es mayor que la pendiente de la curva OB .

3 – 12. Dependencia de la presión de vapor de una sustancia con la presión total

Sabemos que cuando se vaporiza un líquido o un sólido en el vacío la presión que ejerce el vapor de dicha sustancia sobre la fase condensada se llama presión de vapor o presión de vapor saturado. Si mediante algún artificio, por ejemplo introduciendo un gas inerte respecto a las fases del sistema, se modifica la presión total, se modifica el valor de la presión de vapor de la sustancia. Analizaremos ahora cómo afecta a la presión de vapor de una sustancia, la variación de la presión total del sistema.

Sean A y B dos fases cualesquiera de una sustancia en equilibrio a una temperatura T . Sean p_A y p_B las respectivas presiones de las fases. Dado que ambas fases se encuentran en equilibrio, sus energías libres molares deben ser iguales. Si efectuamos una transformación infinitesimal que lleve al sistema a un nuevo estado de equilibrio, la variación infinitesimal de la energía libre molar debe ser la misma en ambas fases. Es decir

$$dG_A^M = dG_B^M$$

Si lo que produjo ese pequeño cambio es una variación dp_A en la presión de la fase A , debió producirse una variación dp_B en la presión de la fase B para mantener el equilibrio. En ese caso

$$dG_A^M = V_A^M dp_A \quad \text{y} \quad dG_B^M = V_B^M dp_B$$

Esto significa que

$$V_A^M dp_A = V_B^M dp_B$$

donde V_A^M y V_B^M son los respectivos volúmenes molares. Como la temperatura se mantuvo constante

$$\left(\frac{\partial p_A}{\partial p_B} \right)_T = \frac{V_B^M}{V_A^M} \quad (3 - 24)$$

Expresión que se conoce como *ecuación de Poynting*. Esta es una expresión bien general ya que no contiene restricción alguna acerca de la naturaleza de las fases o del modo de modificar la presión y fue desarrollada por John Henry Poynting en 1881.

En el caso particular en que A sea un líquido y B sea su vapor, conviene llamar p a la presión total ejercida sobre el líquido y p_{vap} a la presión de vapor y la ecuación de Poynting toma la forma

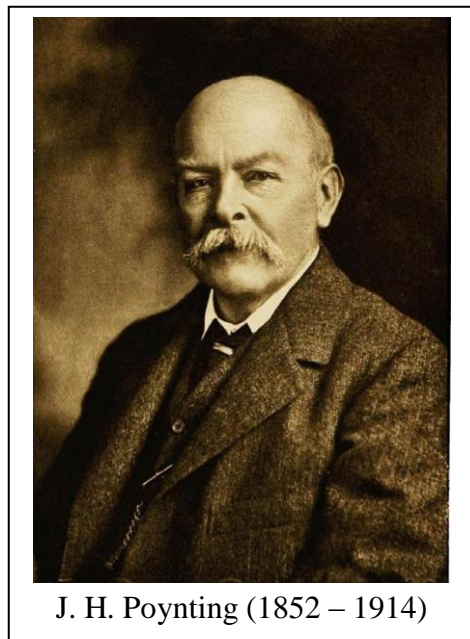
$$\left(\frac{\partial p_{vap}}{\partial p} \right)_T = \frac{V_{líq}^M}{V_{vap}^M}$$

Si, además, el vapor se comporta como ideal

$$\left(\frac{\partial p_{vap}}{\partial p} \right)_T = p_{vap} \frac{V_{líq}^M}{RT} \quad (3 - 25)$$

Los resultados experimentales demuestran que la variación de la presión de vapor de un líquido con la presión exterior (total) es lo suficientemente pequeña como para considerar que el primer miembro de la (3 - 25) es igual a $\Delta p_{vap} / \Delta p$ donde Δp_{vap} es la variación de la presión de vapor de la sustancia resultante de una variación finita Δp en la presión total que se ejerce sobre el líquido. Por ello, la ecuación de Poynting se suele escribir

$$\frac{\Delta p_{vap}}{p_{vap}} = \frac{V_{líq}^M}{RT} \Delta p \quad (3 - 26)$$



J. H. Poynting (1852 – 1914)

$$dn_{C(A)} + dn_{C(B)} + \dots + dn_{C(P)} = 0 \quad (3 - 29)$$

La única posibilidad para que se cumpla la (3 – 28) con la restricción de la (3 – 29) es que

$$\begin{aligned} \mu_{1(A)} &= \mu_{1(B)} = \dots = \mu_{1(P)} \\ \mu_{2(A)} &= \mu_{2(B)} = \dots = \mu_{2(P)} \\ \dots & \quad \dots \quad \dots \\ \mu_{C(A)} &= \mu_{C(B)} = \dots = \mu_{C(P)} \end{aligned} \quad (3 - 30)$$

Esto es

Dado un sistema cerrado de dos o más fases formado por dos o más componentes en estado de equilibrio total a una presión y temperatura dadas, el potencial químico de cada componente tiene el mismo valor en todas las fases.

Si, a determinadas presión y temperatura, el sistema no está en equilibrio de fases esto significa que los potenciales químicos de uno o varios componentes tienen valores diferentes en las distintas fases. Para cada uno de ellos en los que se verifique tal diferencia, habrá una tendencia espontánea a pasar de la fase a la cual el potencial químico es mayor hacia la fase a la cual el potencial químico es menor, hasta que ambos potenciales adquieran el mismo valor. Dicho de otra manera, la transferencia de materia entre fases se verifica espontáneamente en el sentido de los potenciales químicos decrecientes. Esta afirmación revela la analogía del potencial químico con otros potenciales como el eléctrico, el gravitatorio, etc.

3 – 14. La regla de las fases

Las conclusiones a las que hemos arribado, nos permiten deducir la conocida *regla de las fases*. La regla de las fases establece la relación que existe entre el número de componentes de un sistema, el número de fases que coexisten en equilibrio en el mismo y el número de variables, llamadas grados de libertad o varianza, que se deben indicar para definir completamente su estado.

Conviene aquí repasar algunos conceptos que se desarrollan en los cursos de Química General

Fase es el conjunto de todas las porciones de un sistema heterogéneo en las cuales cada coordenada intensiva tiene un valor único. Cada fase de un sistema está separada de las otras por superficies de discontinuidad caracterizadas por un cambio brusco del valor de algunas de sus coordenadas intensivas.

Hemos visto que en el punto triple coexisten en equilibrio agua líquida, hielo y vapor de agua. Este es un ejemplo de un sistema de tres fases formado por una sola sustancia. Una amalgama de oro y mercurio es un sistema monofásico formado por dos sustancias distintas. Una solución acuosa

de alcohol etílico en equilibrio con su vapor es un sistema bifásico formado por dos sustancias; una fase es líquida y está formada por agua y alcohol, la otra fase es gaseosa y está formado por las mismas dos sustancias.

Se llama número de componentes al menor número de constituyentes químicos independientes por medio de los cuales se puede expresar la composición de un sistema.

En el ejemplo anterior del sistema formado por agua en el punto triple, el número de componentes es 1: H_2O . Si el sistema fuese una salmuera el número de componentes sería 2: la sal común (NaCl) y el agua. El sulfato de cobre II (CuSO_4) y el agua pueden formar diversos sistemas en los cuales pueden existir distintos hidratos $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bien CuSO_4 anhidro, además de vapor de agua y hielo. Pero como la composición de tal sistema se puede expresar en función de 2 constituyentes independientes, el número de componentes es 2. En el caso de tener en equilibrio



Este sistema tiene 3 fases. A primera vista, parecería que el número de componentes es 3: $\text{CaCO}_3(s)$, $\text{CaO}(s)$ y $\text{CO}_2(g)$. Sin embargo estas sustancias no son independientes como exige la definición ya que CaCO_3 es equivalente a $\text{CaO} + \text{CO}_2$. Por eso se considera que el número de componentes es 2: CaO y CO_2 . Para una mejor comprensión de esto consideremos que

el CaCO_3 se puede representar $x \text{CaO} + x \text{CO}_2$

el CaO se puede representar $y \text{CaO} + 0 \text{CO}_2$

y el CO_2 se puede representar $0 \text{CaO} + z \text{CO}_2$

La naturaleza real de los componentes no es importante el número si, ya que permite identificar a todas las sustancias presentes en el sistema.

Se llama grados de libertad o varianza de un sistema al menor número de factores variables como concentración, presión, temperatura que deben fijarse para que la condición de sistema en equilibrio quede completamente definida.

Un sistema que tiene un solo grado de libertad se llama univariante, el que tiene dos se llama bivariante, el que tiene tres trivariante, etc.

La regla de las fases vincula el número de fases, el número de componentes y el número de grados de libertad. Trataremos de deducirla termodinámicamente.

Hemos analizado que para un sistema en equilibrio a temperatura y presión constante, el potencial químico de cualquier sustancia tiene el mismo valor en todas las fases en que se encuentre. Además, no interesa tanto la masa total de cada sustancia en una fase sino su composición. Si una fase de un sistema tiene C componentes, la composición queda definida por la concentración de $C - 1$ sustancias, ya que al conocer estas, la restante queda unívocamente

determinada. Si en lugar de una fase consideramos las P fases que mencionamos en la sección anterior, se deberán especificar $P(C - 1)$ concentraciones para que la composición quede completamente definida. Además de esta composición, en la mayoría de los casos, deberían especificarse dos variables más: la temperatura y la presión, con lo que el número total de variables independientes para identificar a sistema es $P(C - 1) + 2$

La condición (3 - 30) es la exigencia para los C componentes en las P fases. Para cada componente la (3 - 28) nos muestra que hay $P - 1$ relaciones de equilibrio $\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}$. Por ejemplo, si hay dos fases, sólo hay una única relación para cada componente que da su distribución entre ambas fases. Si hay C componentes en P fases habrá en total $C(P - 1)$ relaciones de equilibrio. El número de grados de libertad — el número de variables que hay que fijar para que el sistema quede determinado — será igual al número total de variables menos las que quedan fijadas por las relaciones de equilibrio termodinámico. Si llamamos F al número de grados de libertad, podemos escribir

$F = \text{Número total de variables} - \text{Número de variables determinadas por el equilibrio}$

$$= [P(C - 1) + 2] - [C(P - 1)]$$

De modo que

$$F = C - P + 2 \quad (3 - 41)$$

Esta es la expresión matemática de la regla de las fases y fue deducida por Josiah Willard Gibbs en 1876 aunque su aplicación a la Química - Física se atribuye a Hendrik Willem Bakhuis Roozeboom en 1884. Es aplicable a todo sistema en el cual hay que determinar concentraciones, presiones y temperaturas de equilibrio. Se supone que no influyen otros factores como efectos eléctricos, magnéticos, superficiales, etc.

La regla de las fases se enuncia

En todo sistema en equilibrio en el cual solo influyen las concentraciones, la presión y la temperatura, el número de grados de libertad viene dado por el número de componentes menos el número de fases más dos.

Para el caso del agua en el punto triple el número de componentes es 1 el número de fases es 3 y por lo tanto el número de grados de libertad es 0. Esto significa que no hay que indicar el valor de ninguna variable para saber como coexisten las tres fases. Ese sistema es invariante. En ausencia de aire solo pueden coexistir las tres fases del agua a 0,0100 °C y 611 Pa.

En el caso de la descomposición del carbonato de calcio ya hemos visto que el número de componentes es 2. El número de fases es 3: dos son sólidas, carbonato de calcio y óxido de calcio y una gaseosa, el dióxido de carbono. Por lo tanto, para determinar el estado de equilibrio hace falta especificar un grado de libertad. Por ejemplo fijando la presión, quedan determinadas la temperatura y las concentraciones de los componentes en el equilibrio a esa presión.

Referencias bibliográficas

Atkins, P. W.– De Paula, J., (2007): *Química Física*, Octava edición. Editorial médica panamericana.

Díaz Peña, M. Roig Muntaner, A., (1969) : *Tratado general de Química Física* Tomo IV. Ed. Alhambra. Madrid.

Glasstone, S., (1969): *Termodinámica para Químicos*. 5ª. Edición. Ed. Aguilar. Madrid.

Klotz, M. Rosemberg, R. M., (1994): *Chemical Thermodynamics Basic Theory and Methods*, 5th. Edition, John Wiley & Sons, New York.

Laidler, K. J., Meiser, J.H., (1997) : *Fisicoquímica*, 1ª edición en español, CECSA, México.

Levine, I. N., (1998) : *Fisicoquímica*, 4ª edición, Volumen I, Mc Graw- Hill, Madrid.

Zemansky, M. W. – Dittman, R. H., (1997): *Heat and Theremodynamics*,7th edition, McGraw-Hill, New York.

Cuestionario

3 – 1. Qué expresión toma la ecuación de Clapeyron para el equilibrio de las fases sólida y líquida de una sustancia?

3 – 2. ¿Qué expresión toma la ecuación de Clapeyron para el equilibrio de las fases líquida y vapor de una sustancia?

3 – 3. ¿Qué aproximaciones se utilizan para llegar a la ecuación de Clausius - Clapeyron?

3 – 4. ¿Qué establece la regla de Trouton? ¿En que casos se cumple?

3 – 5.Cuál es la expresión de la ecuación de Poynting?

3 – 6. Cuáles son las condiciones de equilibrio para un sistema cerrado de más de un componente?

3 – 7. ¿A qué se llama a) fase b) número de componentes v) varianza de un sistema?

3 – 8. ¿Cuál es la expresión de la regla de las fases?

Ejercicios y problemas

3 – 1. Para un sistema formado por dos fases de una sustancia, la presión de vapor depende sólo de la temperatura y es independiente del volumen. A partir de la ecuación $(\partial p/\partial T)_V = \partial S/\partial V)_T$, deducir la ecuación de Clapeyron.

3 – 2. A 0 °C y 1 atm, el volumen específico del hielo es $1,0906 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y el del agua líquida es $1,0001 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y el calor molar de fusión del hielo es $1436,4 \text{ cal mol}^{-1}$. Calcular la velocidad de variación de la temperatura de fusión del hielo con la presión en K atm^{-1} .

3 – 3. La diferencia de volúmenes específicos del azufre rómbico (azufre α) y el azufre monoclinico (azufre β) es de $0,0126 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. La temperatura de transición a 1 atm — llamada punto de transición — es 95,5 °C. Calcular el calor de transición en cal g^{-1} sabiendo que en esas condiciones la velocidad de variación de la temperatura con la presión es $0,035 \text{ K/atm}$

3 – 4. El punto de fusión del galio es de 30 °C. Las densidades del galio en estado sólido y líquido en ese estado son $5,885$ y $6,08 \text{ g cm}^{-3}$ respectivamente y su calor de fusión es $18,5 \text{ cal g}^{-1}$. Calcular la variación de la temperatura de fusión del galio por el incremento de la presión exterior en 1 atm.

3 – 5. La presión de vapor del titanio a 3300 K es de 210 torr. El calor molar de vaporización en el punto de ebullición es de $104 \text{ kcal mol}^{-1}$. Empleando la ecuación de Clausius - Clapeyron calcular el punto de ebullición del titanio.

3 – 6. El calor medio de vaporización del agua entre 90 °C y 100 °C es $542,0 \text{ cal g}^{-1}$. Utilizando la ecuación integrada de Clausius - Clapeyron calcule la presión de vapor del agua a 90 °C. Compare el valor obtenido de esta manera con el experimental (520 torr).

3 – 7. Introduciendo la (2 - 38) en la ecuación de Clausius - Clapeyron expresar la ecuación que da el logaritmo de la presión de vapor en función de la temperatura absoluta.

3 – 8. En 1858, Gustav. R. Kirchhoff encontró una ecuación empírica que vincula la presión de vapor de un líquido con su temperatura. Esa ecuación es

$$\log p = \frac{A}{T} + B \log T + C$$

Demostrar que si el calor molar de vaporización de un líquido cumple con $\Delta H^M_V = \Delta H^M_0 + \alpha T$ se puede llegar a una expresión similar a partir de la ecuación de Clausius - Clapeyron.

3 – 9. La presión de vapor del cloro líquido viene dada por $\log p = - 1414,8 / T + 9,91635 - 1,206 \cdot 10^{-3} T + 1,34 \times 10^{-5} T^2$. Donde p se expresará en equivalentes a cm de Hg. El volumen molar del vapor de cloro en el punto de ebullición (239,05 K) es $19,107 \text{ L. mol}^{-1}$ y el del cloro

líquido en dicho punto es $0,0498 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calcular el calor molar de vaporización del cloro en su punto de ebullición.

3 – 10. El punto de ebullición del ácido pentanoico (valeriánico) es $186,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcular la presión de vapor del mismo a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ suponiendo válida la regla de Trouton.

3 – 11. La presión de vapor del agua a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ es $55,32 \text{ torr}$. Calcular el porcentaje de variación de la presión de vapor de agua a esa temperatura si en el recinto que lo contiene se introduce He a 2 atm . Suponer comportamiento ideal del vapor de agua.

3 – 12.

3 – 13. Se tiene un sistema formado por una solución acuosa que contiene $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en equilibrio con $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sin disolver, hielo y vapor de agua. Calcular el número de grados de libertad.

IV. FUGACIDAD Y ACTIVIDAD

4 – 1. Fugacidad

Para poder encarar el estudio de los procesos termodinámicos en los que intervienen gases reales, Gilbert Newton Lewis introdujo en 1901 una magnitud que llamó *fugacidad*. Esta magnitud es particularmente útil cuando la presión que soporta un sistema gaseoso es tan elevada, que la aproximación al comportamiento ideal introduce un error considerable. Si bien históricamente se aplicó a mezcla de gases reales, su uso es válido para sustancias gaseosas puras. Por razones metodológicas comenzaremos desarrollando este concepto para sistemas formados por una masa de gas puro para extenderlo luego a sistemas formados por más de un constituyente.

En el Capítulo I, hemos visto que para un proceso reversible infinitesimal en el que no se efectúa trabajo útil la variación de energía libre viene dada por

$$dG = Vdp - SdT \quad (1 - 18)$$

En particular, si la transformación infinitesimal es, además, isotérmica, $dT = 0$ y

$$dG_T = V dp$$

Si el sistema está formado por 1 mol de gas ideal, su volumen será el volumen molar al que indicaremos con V^M y que, por la ecuación de estado del gas ideal nos permite escribir

$$dG^M = RT \frac{dp}{p} = RT d \ln p \quad (4 - 1)$$

donde p es la presión que el gas ejerce. Para un gas real, esta ecuación será tanto menos válida cuanto mayor sea la presión. De modo que a presiones elevadas el error que se comete al usarla puede ser muy importante. Es por ello que se introduce una nueva propiedad termodinámica, la *fugacidad* que hace que la medida de la variación de la energía libre en la expansión reversible e isotérmica de un gas sea independiente del comportamiento ideal o real del mismo. Provisoriamente definiremos la fugacidad por

$$dG^M = RT d \ln f \quad (4 - 2)$$

de modo que la misma sea válida sea el gas ideal o no. La definición (4 - 2) es una expresión diferencial. Su integración, recordando que la temperatura permanece constante, da

$$G^M = RT \ln f + C \quad (4-3)$$

donde G^M es el valor absoluto de la energía libre molar del gas en ese estado y la constante de integración C depende de la naturaleza del gas y de la temperatura.

La ecuación (4-3) define la fugacidad salvo una constante aditiva. Para dar valores absolutos de la fugacidad es preciso determinar o convenir el valor de dicha constante.

La integración definida de la (4-2) entre dos estados para los cuales las energías libres molares son G_1^M y G_2^M y que se encuentran a la misma temperatura da

$$(G_2^M - G_1^M)_T = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (4-4)$$

Las variaciones de energía libre molar se pueden determinar experimentalmente. Por lo tanto, el valor de la variación de la energía libre molar de una masa gaseosa que sufre un proceso reversible e isotérmico, nos permite calcular la *relación* de fugacidades. Si se desea conocer el valor absoluto de la fugacidad de un gas en un estado dado debe tomarse un estado de referencia para ese gas y asignarle un valor de fugacidad determinado. Para encontrar ese valor de referencia podemos recurrir a la siguiente.

Sabemos que para un gas ideal que evoluciona a temperatura constante, la variación de su energía libre molar viene dada por

$$(G_2^M - G_1^M)_T = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Si comparamos esta expresión con la (4-4) encontramos que *para un gas ideal* la fugacidad es proporcional a la presión. Por razones de conveniencia se toma la constante de proporcionalidad igual a 1. De esta manera se considera que la fugacidad de un gas ideal es igual a su presión, cualquiera sea esa presión o la temperatura.

Para los gases reales, salvo en determinados estados, la fugacidad no es proporcional a la presión. Sin embargo, cuando la presión es lo suficientemente baja, los gases reales se comportan como ideales. Este criterio permite establecer el estado de referencia para la fugacidad de los gases reales. Por ello se postula

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \quad (4-5)$$

Esto significa que

La fugacidad de un gas real es igual a su presión cuando la presión es lo suficientemente baja como para considerar que el gas se comporta como ideal.

Usualmente, la presión de los gases se expresa en atmósferas y no en pascuales. Es por ello que se acostumbra a expresar la fugacidad en atmósferas.

4 – 2. Determinación de la fugacidad

De la definición de fugacidad (4 – 2) y sabiendo que para un mol de gas que evoluciona isotérmicamente, $dG^M = Vdp$

$$RT d \ln f = V^M dp \quad (4 - 6)$$

El volumen molar de un gas real difiere del que tendría un gas ideal, en las mismas condiciones, en una cantidad α ;

$$V^M = (RT/p) - \alpha \quad (4 - 7)$$

$$RT d \ln f = RT d \ln p - \alpha dp \quad (4 - 8)$$

que se puede escribir

$$d \ln \frac{f}{p} = - \frac{\alpha}{RT} dp \quad (4 - 9)$$

e integrando entre 0 y p $T = \text{cte.}$

$$\ln \frac{f}{p} = - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp \quad (4 - 10)$$

La resolución de la (4 – 10) impone conocer la dependencia de α con la presión para el gas considerado. De la ecuación (4 – 7) se tiene que

$$\alpha = \frac{RT}{p} - V^M \quad (4 - 11)$$

Los valores de α se determinan experimentalmente a partir de los volúmenes molares del gas a distintas presiones y se grafican frente a la presión. El área bajo la curva entre cero y la presión p nos da el valor de la integral de la ecuación (4 – 10).

4 – 3. Determinación de la fugacidad de un gas a partir de la ecuación de estado

Sea f la fugacidad de un gas a la presión p y f^* la fugacidad de ese mismo gas a la presión p^* a la cual ese gas se comporta como ideal. En ese estado f^* es igual a p^* y la integración de la (4 – 6) da

$$\ln \frac{f}{f^*} = \frac{1}{RT} \int_{p^*}^p V^M dp \quad (4-12)$$

Tal como está expresada, la integral de la ecuación (4 – 12) es de resolución muy complicada, por lo que conviene efectuar una integración por partes

$$\int_{p^*}^p V^M dp = pV^M \Big|_{V^{M*}}^{V^M} - \int_{V^{M*}}^{V^M} p dV^M = pV^M - p^*V^{M*} - \int_{V^{M*}}^{V^M} p dV^M \quad (4-13)$$

donde V^{M*} es el volumen molar del gas a la presión baja p^* a la cual se comporta como ideal y, por lo tanto, $p^* V^{M*} = RT$. Sobre esta base, la ecuación (4 – 12) toma la forma

$$\ln \frac{f}{f^*} = \frac{1}{RT} \left(pV^M - RT - \int_{V^{M*}}^{V^M} p dV^M \right)$$

Como a presiones a las cuales los gases reales se comportan como ideales la fugacidad se hace igual a la presión podemos reemplazar f^* por p^* y $\ln f^*$ por $\ln p^*$. De modo que

$$\ln f = \ln p^* + \frac{1}{RT} \left(pV^M - RT - \int_{V^{M*}}^{V^M} p dV^M \right) \quad (4-14)$$

Si se conoce la ecuación de estado del gas real se puede expresar p en función de V^M a temperatura constante y la ecuación (4 – 14) se resuelve analíticamente.

Se puede demostrar que a presiones bajas o moderadas, un gas que cumple con la ecuación de van der Waals responde a la ecuación aproximada

$$pV^M = RT(1 - Bp) \quad (4-15)$$

donde

$$B = \frac{1}{RT} \left(\frac{a}{RT} - b \right) \quad (4-16)$$

o haciendo $RTB = A$

$$pV^M = RT - Ap \quad (4-17)$$

A es constante a una temperatura dada. Despejando A de la (4 – 17) se encuentra que es igual a α dada en la (4 – 11). De modo que, para un gas que cumpla con la ecuación de van der Waals, α se puede considerar aproximadamente constante en un intervalo que va de muy bajas presiones a moderadas y se puede integrar la (4 –10) para obtener

$$\ln \frac{f}{p} = -\frac{\alpha p}{RT} \quad (4-18)$$

una aproximación adicional simplifica los cálculos. Dado que para presiones bajas o moderadas f/p no difiere mucho de 1, esta aproximación consiste en considerar que cuando $x \rightarrow 1$, $\ln x \rightarrow x - 1$. Esta aproximación nos permite escribir

$$\frac{f}{p} - 1 = -\frac{\alpha p}{RT}$$

y por la definición de α

$$\frac{f}{p} = \frac{pV^M}{RT} \quad (4-19)$$

Como RT/V^M es la presión que ejercería un mol de gas ideal en las mismas condiciones, que podemos designar p_{IDEAL} , la ecuación anterior puede escribirse

$$\frac{f}{p} = \frac{p}{p_{IDEAL}} \quad (4-20)$$

En 1917, Gilbert Newton Lewis y Merle Randall demostraron que, para el oxígeno a 0 °C, la aproximación anterior es útil hasta presiones cercanas a las 50 atm.

4 – 4. Método generalizado para determinar fugacidades

Recordado que el factor de compresibilidad κ viene dado por

$$\kappa = \frac{pV^M}{RT}$$

la definición de α se puede escribir

$$\alpha = \frac{RT}{p}(1 - \kappa)$$

Introduciendo esta expresión en la (4 – 10)

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^p \frac{\kappa - 1}{p} dp \quad (4-21)$$

o expresada en función de la presión reducida del gas

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^\pi \frac{\kappa - 1}{\pi} d\pi \quad (4 - 22)$$

La ventaja de utilizar esta ecuación radica en que los factores de compresibilidad de todos los gases para una determinada presión reducida y temperatura reducida tienen aproximadamente el mismo valor. Esto permite utilizar un solo diagrama en el que se represente f/p en función de la presión reducida para distintas temperaturas y este gráfico se puede emplear para cualquier gas real. Los valores de los coeficientes de compresibilidad se obtienen a partir de los gráficos de compresibilidad generalizadas y la integral de la (4 - 22) se evalúa gráficamente.

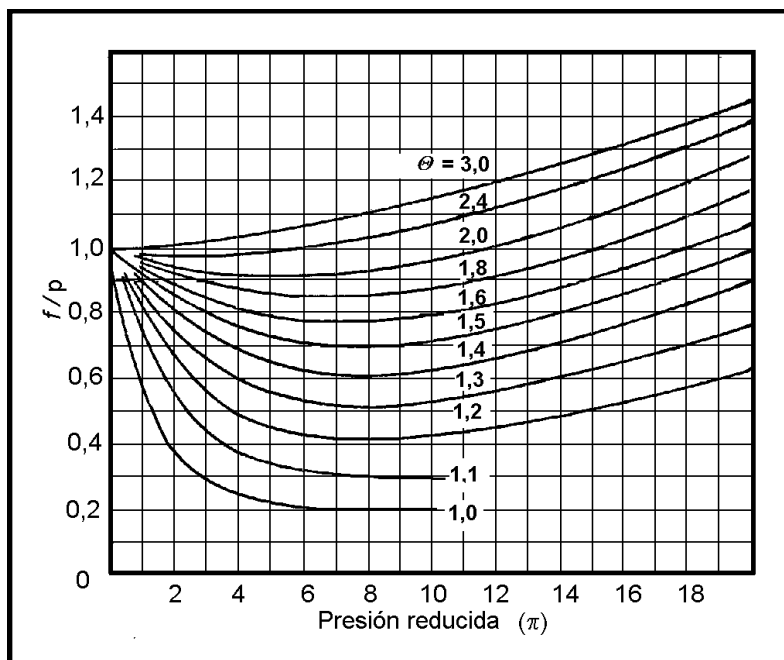


Figura 4 - 1. Curvas generalizadas de fugacidad

En la Figura 4 - 1 se presenta un diagrama generalizado de fugacidades en función de las magnitudes reducidas

4 - 5. Dependencia de la fugacidad con la temperatura y la presión

Supongamos que nuestro sistema es un mol de gas que evoluciona isotérmicamente desde una presión p^* , lo suficientemente baja como para considerarlo ideal hasta una presión p . En el estado inicial, su fugacidad es f^* y su energía libre molar la indicaremos con G^{M*} y en el estado final su fugacidad es f y su energía libre molar es G^M . Para el cambio entre esos dos estados

$$G^M - G^{M*} = RT \ln \frac{f}{f^*} \quad (4 - 23)$$

que se puede escribir

$$R \ln \frac{f}{f^*} = \frac{G^M}{T} - \frac{G^{M*}}{T} \quad (4-24)$$

La derivada de G^M/T respecto de la temperatura a presión constante viene dada por la ecuación de Gibbs - Helmholtz

$$\left[\frac{\partial(G^M/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{H^M}{T^2} \quad (1-29)$$

Sobre esta base podemos escribir

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P = \frac{H^{M*} - H^M}{RT^2} \quad (4-25)$$

ya que a presión lo suficientemente baja $f^* = p^*$ y la derivada del logaritmo de f^* a presión constante es cero. H^M es la entalpía molar del gas a la presión p y H^{M*} es la entalpía molar del gas a una presión lo suficientemente baja como para considerar comportamiento ideal.

En cuanto a la variación de la fugacidad con la presión a temperatura constante basta recordar que

$$RT d \ln f = V^M dp \quad (4-6)$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = \frac{V^M}{RT} \quad (4-26)$$

4 – 6. Fugacidad de líquidos y sólidos

Si bien el concepto de fugacidad se aplica generalmente a gases, podemos suponer que los líquidos y los sólidos volátiles tienen una presión de vapor definida a una temperatura dada. Cuando la fase condensada está en equilibrio con la fase vapor, la energía libre molar de ambas debe ser la misma. Es por ello que podemos emplear la misma ecuación (4 – 3) para el líquido o el sólido. Si además, tomamos el mismo estado de referencia para las fases condensadas que para la fase vapor, concluimos que, en el equilibrio, la fugacidad del sólido o del líquido es la misma que la del vapor. Normalmente la presión de vapor de un sólido volátil o de un líquido es baja, de allí que la fugacidad de un sólido o un líquido se mida por su presión de vapor.

La dependencia de la fugacidad de un sólido o un líquido con la temperatura o la presión viene dada por ecuaciones similares a las desarrolladas para los gases.

4 – 7. Soluciones gaseosas ideales

Cuando el sistema es una solución, en lugar de utilizar las energías libres molares se deben emplear los respectivos potenciales químicos. Comenzaremos analizando el caso en el que la solución está formada por gases ideales. Hemos visto que en un sistema cerrado, la variación del potencial químico de cualquier constituyente i con la presión total para un proceso isotérmico y reversible viene dada por

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,N} = \bar{V}_i \quad (2-18)$$

donde el segundo miembro es el volumen parcial molar del componente i . Si, en particular el componente i es un gas ideal. Como el volumen parcial molar de ese componente i viene dado por

$$\bar{V}_i = \frac{RT}{p_i} \quad (4-27)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{RT}{p_i} \quad (4-28)$$

En el caso particular en el que la variación en la *presión total* p es provocada únicamente por la variación de la *presión parcial* p_i se podrá sustituir ∂p por ∂p_i en la (4-28) la que tomará la forma

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i} \right)_{T,N} = \frac{RT}{p_i}$$

de modo que

$$d\mu_i = RT \frac{dp_i}{p_i} = RT d \ln p_i \quad (4-29)$$

cuya integración nos lleva a

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln p_i \quad (4-30)$$

μ_i^* es la constante de integración y su valor depende de la temperatura y la naturaleza del gas. De la ecuación (4-30) se deduce que cuando la presión parcial del gas en la mezcla es la unidad, su logaritmo es cero. Por lo tanto, podemos decir que la constante de integración es el valor que toma el potencial químico de un componente a la temperatura considerada cuando la presión parcial es unitaria.

Como la presión parcial de un gas en una mezcla es

$$p_i = \frac{n_i}{V}RT = c_i RT \quad (4 - 31)$$

$$\mu_i = \mu^*_i + RT \ln(c_i RT) = \mu^*_i + RT \ln RT + RT \ln c_i \quad (4 - 32)$$

haciendo los dos primeros términos del segundo miembro igual a μ^*_c

$$\mu_i = \mu^*_c + RT \ln c_i \quad (4 - 33)$$

La ecuación (4 - 33) nos da el potencial químico de un componente de una mezcla de gases ideales en función de su concentración. El término μ^*_c depende de la naturaleza del gas y de la temperatura.

Otra forma de expresar el potencial químico de un gas en una mezcla de gases ideales emplea la fracción molar de dicho gas en la mezcla. Recordando que la presión parcial p_i de un gas en una mezcla es igual a la presión total p por su fracción molar χ_i

$$\mu_i = \mu^*_i + RT \ln(\chi_i p) = \mu^*_i + RT \ln \chi_i + RT \ln p$$

y

$$\mu_i = \mu^*_\chi + RT \ln \chi_i \quad (4 - 34)$$

donde μ^*_χ depende no sólo de la temperatura sino también de la presión.

4 - 8. Soluciones gaseosas reales

Las ecuaciones (4 - 33) y (4 - 34) son aplicables exclusivamente a gases ideales. Gracias a estas relaciones sencillas entre potencial químico y concentraciones; y entre potencial químico y presiones, se pueden desarrollar con facilidad muchas relaciones termodinámicas entre las distintas propiedades de un sistema. La presión total, o la presión parcial, de un gas son magnitudes muy fáciles de determinar en un experimento y esto facilita enormemente el estudio termodinámico de los sistemas. Para poder mantener también relaciones sencillas entre los potenciales químicos y las otras propiedades en mezclas de *gases reales*, Gilbert Newton Lewis propuso describir la variación del potencial químico con una presión ficticia, que él bautizó "*fugacidad de un gas en una mezcla*" mediante una expresión similar a la (4 - 29)

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (4 - 35)$$

expresión aplicable a procesos reversibles e isotérmicos. En esta expresión f_i es la fugacidad del gas i en la mezcla de gases. Mediante un procedimiento similar al realizado para un gas ideal se llega a

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i \quad (4 - 36)$$

Al igual en la (4 - 30), μ_i^* depende de la naturaleza del gas y de la temperatura. Para poder establecer plenamente el valor de la fugacidad de un gas en una mezcla a partir de datos de su potencial químico se toma como valor de referencia para la determinación de μ_i^* el potencial químico de ese constituyente cuando la *presión total* p del sistema es lo suficientemente baja como para considerar que f_i/p es igual a 1. De esta manera se considera a la constante μ_i^* como *el potencial químico de ese gas cuando se comporta idealmente a la presión parcial de 1 atm a la misma temperatura*

En algunos casos es útil expresar el potencial químico de un constituyente i en una mezcla gaseosa real de manera diferente

Integrando la (4 - 35) entre un estado estándar que caracterizaremos mediante un superíndice cero y el estado en que se encuentra el sistema en estudio, a temperatura constante, tendremos

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (4 - 37)$$

donde μ_i^0 es numéricamente igual al potencial químico en el estado estándar. El cociente de fugacidades que figura en el segundo miembro de la (4 - 37) se llama *actividad del componente i* y se representa mediante a_i de modo que

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (4 - 38)$$

Para poder definir rigurosamente la actividad de un componente en una mezcla debemos definir un estado de referencia, o estado estándar, y asignarle un valor. La elección de tal estado se realiza en cada caso de la manera que resulte más conveniente, según sea la clase de sistema que nos proponemos estudiar. En algunos casos se toma como estado estándar el componente puro en las condiciones del sistema. Sin embargo, como veremos más adelante, no siempre se sigue este criterio. Tampoco debemos suponer que el estado estándar sea un estado real; por el contrario, a menudo consiste en una idealización irrealizable en la práctica, pero útil como referencia, tal como ocurre con el Ecuador o los Polos geográficos, que no podemos identificar con accidentes existentes en el terreno, pero resultan de innegable utilidad como referencia de la posición de lugares reales.

Esta forma de proceder, que parece confusa en su planteamiento, es ventajosa en la práctica. Así, p. ej., en algunas soluciones diluidas la fugacidad del soluto es directamente proporcional a su concentración. Esto quiere decir que, si tomamos la concentración como magnitud de referencia, existirá un cierto intervalo de composiciones (correspondiente a bajas concentraciones del soluto) en el que la relación entre el potencial químico y el logaritmo de la concentración es lineal, con las consiguientes ventajas para el cálculo. Si tomamos ese intervalo como estado de referencia, el sistema tendrá coeficiente de actividad unidad, esto es, comportamiento ideal, en dicho rango de composiciones. Fuera de dicho intervalo, la relación entre ambas magnitudes ya no es lineal y puede muy bien suceder que cuando la concentración es unitaria la relación entre el potencial químico y la actividad diste mucho de ser lineal. Por lo tanto, en la ecuación

$$f_i = f_i^0 c_i$$

que expresa la proporcionalidad entre la fugacidad y la concentración del componente i a bajas concentraciones, la constante f_i^0 no representa la fugacidad que tiene realmente el componente i cuando su concentración es la unidad, sino *la que tendría* si a esa concentración su comportamiento fuese análogo al que tiene a concentraciones bajas. El estado estándar no es real, sino una extrapolación del estado de referencia.

Ya hemos indicado que la fugacidad se calcula a partir de un estado de referencia ideal. En los sistemas gaseosos se toma como magnitud de referencia la presión parcial, y el estado estándar se define como la extrapolación del comportamiento ideal para el componente puro cuando la presión parcial es de 1 atmósfera. En consecuencia, μ_i^0 no depende de la presión total del sistema, es decir, su derivada con respecto a la presión es cero. Para las soluciones líquidas la propiedad que se toma como referencia suele ser una de las formas de expresar las concentraciones (fracción molar, molalidad, normalidad, etc.) y el estado estándar puede ser la sustancia pura (fracción molar unidad) a la presión de equilibrio con su vapor a la temperatura del sistema, o la disolución 1 molal o 1 normal a la presión del sistema, según el tipo de equilibrio que se estudie. Por tanto, es preciso tener muy en cuenta la definición del estado estándar a efectos de no cometer errores en el manejo de las expresiones que iremos encontrando en lo sucesivo.

4 – 9. Coeficiente de actividad

Como hemos visto, la fugacidad no es una magnitud susceptible de ser medida directamente sino que tiene que ser establecida por medición de otra magnitud. Si el sistema es un gas puro, la magnitud que se mide es la presión de dicho gas. Si es una mezcla de gases, la magnitud que se mide es su presión parcial o su fracción molar, si el sistema es una solución líquida se mide su concentración. La relación entre la fugacidad de un componente y la magnitud de referencia se llama coeficiente de actividad y se simboliza mediante la letra griega gamma.

Si la magnitud de referencia es la presión del gas puro

$$f = \gamma p$$

Si la magnitud de referencia es la presión parcial es un gas en una mezcla

$$f_i = \gamma_i p_i$$

Si la magnitud de referencia es la concentración c_i

$$f_i = \gamma_i c_i$$

Generalizando la definición de coeficiente de actividad que hemos dado anteriormente, estableceremos que dicho coeficiente es la relación entre la *actividad* del componente considerado y el valor de su actividad en el estado de referencia.

4 – 10. Variación de la actividad con la temperatura y la presión

Cualquiera que sea el estado estándar elegido, la ecuación

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (4 - 38)$$

se puede escribir

$$\frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu_i^0}{T} = R \ln a_i$$

Derivando ambos miembros de esta ecuación respecto de la temperatura a presión constante

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right]_p - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right) \right]_p = R \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_p$$

La derivada del primer término del primer miembro es

$$-\frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

La derivada del segundo término del primer miembro es

$$-\frac{\bar{H}_i^0}{T^2}$$

Si se elige como estado estándar el del componente puro a 1 atm, se puede reemplazar este cociente por

$$-\frac{H_i^{M0}}{T^2}$$

Donde el numerador es la entalpía molar del componente puro a 1 atm. Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_p = \frac{H_i^{M0} - \bar{H}_i}{RT^2} \quad (4 - 39)$$

De la ecuación

$$RT d \ln f = V^M dp \quad (4 - 6)$$

se deduce que para un componente i en una mezcla

$$RT d \ln a_i = \bar{V}_i dp \quad (4 - 40)$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (4-41)$$

Si en lugar de la actividad se expresa la fugacidad del componente i se encuentra una expresión similar para la relación entre la fugacidad y la presión total si el estado estándar está definido para una cierta presión. Además, si la magnitud de referencia es la presión parcial

$$a_i = \gamma_i p_i = \gamma_i \chi_i P$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial p} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i \chi_i P)}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{\bar{V}_i}{RT}$$

Como para un sistema de composición constante la fracción molar de un componente es independiente de la presión

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{p} \quad (4-42)$$

4 – 11. Fugacidad en mezclas líquidas

Al igual que en el caso de sustancias puras en estado condensado, la fugacidad de un componente en una mezcla líquida se expresa en función de la fugacidad del vapor de dicho componente en equilibrio con la fase líquida. Como la condición de equilibrio es que el potencial químico de un componente debe tener el mismo valor en todas las fases, se concluye que también deben tener el mismo valor las fugacidades, siempre que se tome el mismo estado de referencia para la sustancia en todas las fases. Ese estado de referencia suele ser el del vapor de la sustancia a una presión lo suficientemente baja para considerar comportamiento ideal del vapor. Si la presión real del vapor no es demasiado elevada también puede considerarse como gas ideal. Sobre esta base, la fugacidad de cualquier constituyente en una mezcla líquida es aproximadamente igual a la presión parcial que ejerce el vapor de dicha sustancia en equilibrio con la fase líquida. Esta aproximación es válida para presiones de vapor del orden de hasta 1 atm.

Para el cálculo de la variación de la fugacidad de un componente líquido en una mezcla con la temperatura y la presión son válidas las mismas ecuaciones que se desarrollaron para los gases.

4 – 12. Actividad y coeficientes de actividad en soluciones líquidas

Hemos visto que en un sistema en equilibrio el potencial químico de un constituyente debe tener el mismo valor en todas las fases. Por lo tanto, para todas las fases será válida la expresión

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i \quad (4 - 36)$$

Por otra parte, el potencial químico de un constituyente se puede expresar en función de su actividad

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (4 - 38)$$

donde a_i es la actividad del componente i en la disolución y μ_i^0 es el potencial químico cuando la actividad de ese constituyente es unitaria. Comparando estas dos ecuaciones se comprueba que la actividad de un constituyente en una solución es proporcional a su fugacidad en la misma. El valor real de la actividad y de la constante de proporcionalidad dependerá de la elección del estado estándar al cual la actividad es unitaria.

En general, para soluciones de líquidos completamente (o casi completamente) miscibles se toma como estado estándar de actividad unitaria el del líquido puro a la misma temperatura y 1 atm de presión. Con esta convención μ_i^0 es independiente de la presión y solo depende de la temperatura.

Referencias bibliográficas

Atkins, P. W.– De Paula, J., (2007): *Química Física*, Octava edición. Editorial médica panamericana.

Castellan, G. W., (1987): *Fisicoquímica*, 2ª edición en español, Addison Wesley Iberoamericana, Tlalpan, México.

Díaz Peña, M. Roig Muntaner, A., (1969) : *Tratado general de Química Física* Tomo IV. Ed. Alhambra. Madrid.

Glasstone, S., (1969): *Termodinámica para Químicos*. 5ª. Edición. Ed. Aguilar. Madrid.

Klotz, M. Rosemberg, R. M., (1994): *Chemical Thermodynamics Basic Theory and Methods*, 5th. Edition, John Wiley & Sons, New York.

Laidler, K. J., Meiser, J.H., (1997) : *Fisicoquímica*, 1ª edición en español, CECSA, México.

Levine, I. N., (1998) : *Fisicoquímica*, 4ª edición, Volumen I, Mc Graw- Hill, Madrid.

Lewis, G. N., Randall, M., (1923): *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, McGraw–Hill, New York.

Zemansky, M. W. – Dittman, R. H., (1997): *Heat and Thermodynamics*, 7th edition, McGraw-Hill, New York.

Cuestionario

4 – 1. Qué criterio se utiliza para establecer el estado de referencia para la fugacidad de los gases reales?

4 – 2. Dada la ecuación $RT d \ln f = V^M dp$ ¿Qué expresión se obtiene por su integración que permita calcular la fugacidad en función de las variables de estado de un sistema?

4 – 3. ¿Cómo se define el “factor de compresibilidad”?

4 – 4. ¿Qué ventaja otorga utilizar la ecuación

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^p \frac{\kappa - 1}{\pi} d\pi$$

para el cálculo de fugacidades de gases reales?

4 – 5. ¿Qué expresión da la dependencia de la fugacidad de un mol de gas con la temperatura en transformaciones reversibles e isobáricas?

4 – 6. ¿Qué expresión da la dependencia de la fugacidad de un mol de gas con la presión en transformaciones reversibles e isotérmicas?

4 – 7. ¿Qué forma toma la expresión del potencial químico de un componente en una mezcla de gases ideales en función de su concentración?

4 – 8. ¿A qué se llama actividad de un componente en una mezcla de gases reales? ¿que relación tiene con su potencial químico?

4 – 9. ¿Qué relación existe entre la actividad de un componente en una mezcla de composición constante y la presión en transformaciones reversibles e isotérmicas?

4 – 10. ¿Cuál es la expresión matemática de la ley del equilibrio químico?

4 – 11. Escriba la expresión de la constante de equilibrio en función de las fugacidades.

4 – 12. ¿Qué relación existe entre la constante de equilibrio de una reacción y la variación de energía libre asociada a la misma?

4 – 13. ¿Qué valor se le asigna a la actividad de una sustancia pura al estado sólido o líquido a la presión de 1 bar?

Ejercicios y problemas

4-1. La dependencia del factor de compresibilidad del nitrógeno a 0° C con la presión, se puede expresar mediante

$$\kappa = 1,00 - 5,314 p + 4,276 p^2 - 3,292 p^3$$

Calcular la fugacidad del nitrógeno a 0° C y 300 atm.

4-2. Estimar la fugacidad del oxígeno a 0 °C y 50 atm sabiendo que su volumen molar en esas condiciones es 0,431 L/mol.

4-3. Demostrar que para un gas que cumple con la ecuación de van der Waals, la fugacidad viene dada por

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$$

4-4. Para el amoníaco $a = 4,70 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$, $b = 0,03707 \text{ L mol}^{-1}$. Calcular su fugacidad a 450° C y 600 atm.

4-5. Amagat determinó el volumen molar del CO₂ a 60 °C y a las siguientes presiones

$p \text{ (atm)}$	13,01	35,42	53,65	74,68	85,35
$V \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$	2000	666,7	400,0	250,0	200,0

Calcular el valor del coeficiente de fugacidad $\gamma = f/p$ a 60 °C y a 10, 20, 40 y 80 atm.

4-6. La presión de vapor del cloro líquido es 3,66 atm a 0° C y el volumen molar del vapor, bajo estas condiciones, es 6,01 L mol⁻¹. Calcular la fugacidad del cloro líquido a 0° C mediante el método aproximado.

4-7. La diferencia entre las energías libres molares del agua líquida y del vapor de agua a 110° C y 1 atm es 259,0 cal mol⁻¹. Calcular la fugacidad del vapor de agua en esas condiciones suponiendo que se comporta según la ecuación $p = RT/(V - 0,14 \text{ L mol}^{-1})$

4-8. Sabiendo que para un componente i en una mezcla gaseosa

$$\alpha_i = \frac{RT}{p} - \bar{V}_i$$

donde p es la presión total del sistema. Demostrar que, para una transformación isotérmica entre una presión p^* cercana a cero y una presión p , la variación de la fugacidad de ese gas viene dada por

$$\ln \frac{f_i}{f_i^*} = \ln \chi_i + \ln \frac{p}{p_i^*} - \frac{1}{RT} \int_{p^*}^p \alpha_i dp$$

en la que $\chi_i = p_i^*/p^*$ es la fracción molar del componente i .

4 – 9. Calcular la fugacidad del agua líquida a 100 °C y 1 atm, sabiendo que el vapor de agua en equilibrio en esas condiciones tiene un volumen específico de $1675 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$. Calcule, asimismo, la variación de energía libre asociada a la condensación de 1 mol de vapor de agua en esas condiciones suponiendo fugacidad unitaria a dicha temperatura. Discuta la importancia de la magnitud del resultado.

4 – 10. Encontrar la relación entre la constante de equilibrio en función de las fugacidades y la constante de equilibrio en función de las actividades.

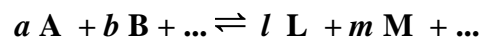
V. ENERGÍA LIBRE Y REACCIONES QUÍMICAS

5 – 1. Sistemas en equilibrio químico

Un sistema se encuentra en equilibrio respecto de una transformación posible dada cuando, bajo las condiciones en que se observa y manteniéndose constantes las condiciones exteriores, no se verifica ningún cambio en el mismo. Dado que el equilibrio debe ser definido siempre respecto de una determinada modificación, estos se clasifican en equilibrios físicos y químicos según lo sean respecto a una modificación física o química. Los equilibrios químicos se refieren a la constancia de las concentraciones de distintas especies químicas que se encuentran en contacto en sistemas aislados. El equilibrio químico no debe considerarse un equilibrio estático. Si bien la Termodinámica no permite predecir con qué velocidad transcurren las reacciones químicas, ciertas consecuencias observadas al modificar las variables de estado de un sistema en equilibrio químico, permiten suponer que dicho estado se corresponde con un equilibrio dinámico en el cual la velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa. El empleo de las funciones termodinámicas, especialmente de la energía libre, ha permitido esclarecer diversos problemas relativos al equilibrio químico y la variación de las concentraciones de las sustancias actuantes cuando se modifican las condiciones del equilibrio.

5 – 2. La constante de equilibrio

Supongamos que se tiene un sistema cerrado en el cual se verifica una reacción general del tipo



Alcanzado el estado de equilibrio, a una temperatura y una presión exterior total dadas, este se caracterizará por una constancia de las concentraciones de todas las sustancias actuantes. Consideremos el caso en el que al producir una modificación infinitesimal en alguna de las variables de estado, se produce una modificación, también infinitesimal, en la composición del sistema que regenera el equilibrio y que restituye los valores de las variables de estado a los que el sistema tenía originalmente. En este caso podemos considerar que la reacción ha ocurrido a presión y temperatura constantes. Supongamos que esa transformación virtual ha ocurrido en el sentido de izquierda a derecha de la ecuación química. La variación de energía libre asociada a este proceso puede expresarse

$$dG_{P,T} = (\mu_L dn_L + \mu_M dn_M + \dots) - (\mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots) \quad (5-1)$$

En esta expresión μ_i representa el potencial químico del componente i y dn_i la variación en el número de moles del componente i al pasar de un estado de equilibrio al otro. En la sección 1 - 6, hemos encontrado que la condición general de equilibrio para un sistema cerrado está dada por

$$dG_{P,T} = 0$$

Por lo tanto, la expresión (5 - 1) toma la forma

$$(\mu_L dn_L + \mu_M dn_M + \dots) - (\mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots) = 0 \quad (5-2)$$

Como la reacción ocurre siempre en la relación dada por la ecuación química, las variaciones dn_i de las distintas sustancias actuantes son proporcionales a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es decir $dn_A = k a$, $dn_B = k b$, ..., $dn_L = k l$, $dn_M = km$... Esto permite reescribir la (5 - 2) como

$$(l \mu_L + m \mu_M + \dots) - (a \mu_A + b \mu_B + \dots) = 0 \quad (5-3)$$

Observamos que el primer miembro de esta ecuación es la sumatoria de las energías libres parciales molares de los productos multiplicado cada uno de ellos por su respectivo coeficiente estequiométrico menos la sumatoria de las energías libres parciales molares de los reactantes multiplicado cada uno de ellos por su respectivo coeficiente estequiométrico. En resumen, es la energía libre de los productos menos la energía libre de los reactantes o, para ser más concisos, la variación de energía libre ΔG que acompaña a la reacción completa bajo las condiciones de equilibrio y por esa misma condición de equilibrio

$$\Delta G = 0 \quad (5-4)$$

Tanto la (5 - 3) como la (5 - 4) son las condiciones fundamentales del equilibrio químico.

En este capítulo hemos visto que el potencial químico de un componente en una mezcla se puede expresar mediante

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (4-38)$$

Esto nos permite escribir la (5 - 3) de la forma

$$[l(\mu_L^0 + RT \ln a_L) + m(\mu_M^0 + RT \ln a_M) + \dots] - [a(\mu_A^0 + RT \ln a_A) + b(\mu_B^0 + RT \ln a_B) + \dots] = 0$$

y

$$RT \ln \frac{a_L^l \times a_M^m \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots} = (a \mu_A^0 + b \mu_B^0 + \dots) - (l \mu_L^0 + m \mu_M^0 + \dots) \quad (5-5)$$

El segundo miembro de la (5 – 5) es la variación de energía libre, cambiada de signo, que acompaña a la reacción completa en las condiciones estándar. Esto nos permite escribir

$$RT \ln \frac{a_L^l \times a_M^m \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots} = -\Delta G^0 \quad (5 - 6)$$

Para una reacción determinada, ΔG^0 es constante. Por lo tanto, a temperatura constante

$$\frac{a_L^l \times a_M^m \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots} = \text{constante} = K_a \quad (5 - 7)$$

La (5 – 7) es la expresión matemática de la llamada *ley de equilibrio químico* y suministra una relación sencilla entre las actividades de todas las sustancias actuantes cuando se alcanza el equilibrio en una reacción química. Esta expresión es válida tanto para equilibrios homogéneos como para equilibrios heterogéneos. En este último caso, es aplicable al sistema en su conjunto y no a cada fase por separado. La constante K_a recibe el nombre de *constante de equilibrio en función de las actividades*. Para cada reacción química, sus unidades dependen de la misma y de la forma en que se escribe la ecuación. Por ello, es de práctica dar únicamente su valor numérico, sobrentendiéndose que tiene unidades.

5 – 3. Equilibrios químicos en fase gaseosa

Si todas las sustancias actuantes son gases, la reacción transcurre en un medio homogéneo. Las actividades de las mismas en el equilibrio pueden sustituirse por las respectivas fugacidades con solo establecer como estado estándar de actividad unitaria el estado estándar de fugacidad unitaria, es decir, el comportamiento de gas ideal a la presión de 1 atm. De esta sustitución resulta

$$\frac{f_L^l \times f_M^m \times \dots}{f_A^a \times f_B^b \times \dots} = K_f \quad (5 - 8)$$

Los factores f_i representan las respectivas fugacidades. La constante K_f se denomina *constante de equilibrio en función de las fugacidades*.

La fugacidad de cualquier sustancia actuante en el equilibrio puede expresarse en función de su presión parcial. De modo que la (2 - 99) se puede transformar en

$$K_f = \frac{p_L^l \times p_M^m \times \dots}{p_A^a \times p_B^b \times \dots} \times \frac{\gamma_L^l \times \gamma_M^m \times \dots}{\gamma_A^a \times \gamma_B^b \times \dots} \quad (5 - 9)$$

5 – 4. La aproximación de Lewis y Randall

Para una mezcla de gases que se forme con aditividad exacta de volúmenes

$$f_i = \chi_i f'_i \quad (5 - 10)$$

f_i representa la fugacidad del componente i en la mezcla, χ_i su fracción molar y f'_i la fugacidad del componente puro.

En la sección 4 – 3, hemos mencionado que para valores bajos o moderados de presión, la expresión

$$\ln \frac{f}{p} = - \frac{\alpha p}{RT}$$

se puede aproximar a

$$\frac{f}{p} - 1 = - \frac{\alpha p}{RT}$$

y que, mediante esta aproximación, en 1917, Gilbert Newton Lewis y Merle Randall encontraron que para el oxígeno a 0°C, aún a 50 atm los valores experimentales de fugacidad coincidían con los teóricos. Estos científicos obtuvieron buenos resultados para otros gases y en 1923 publicaron que esta aproximación es válida *para todos los sistemas gaseosos formados por más de una sustancia* en un rango de presiones que llegaba a 100 atm.

En la práctica, la formación de una mezcla homogénea gaseosa (y también líquida) va acompañada por una variación de volumen, es decir, el volumen de la solución no es igual a la suma de los volúmenes de los componentes, a la misma presión y temperatura. Una solución gaseosa (y también líquida) que se forma con una aditividad exacta de los volúmenes de sus constituyentes se llama *solución ideal*.

La determinación de los valores reales de fugacidades demostraron que, para una gran variedad de sistemas gaseosos, la expresión (5 – 10) es válida con un grado aceptable de precisión en mezclas gaseosas que ejercen presiones de hasta unas 100 atm. Esta aproximación, basada sobre la (4 – 19) se conoce como aproximación o regla de Lewis y Randall.

5 – 5. Constante de equilibrio en función de las concentraciones

Dado que muchas veces no se dispone de datos para el cálculo de coeficientes de fugacidad de gases en una mezcla gaseosa, se recurre a otro procedimiento para establecer la constante de equilibrio. Para ello se utiliza la regla de Lewis y Randall. Reemplazando las respectivas fugacidades en la constante de equilibrio (5 – 8) que están dadas por $p_i \gamma_i$, por su expresión (5 – 10)

$$K'_f = \frac{\chi_L^l \times \chi_M^m \times \dots \times f_L^{l'} \times f_M^{m'} \times \dots}{\chi_A^a \times \chi_B^b \times \dots \times f_A^{a'} \times f_B^{b'} \times \dots} \quad (5 - 11)$$

En este caso empleamos el símbolo K'_f en lugar de K_f para explicitar que la (5 - 11) se basa sobre una aproximación, lo que hace que K'_f no sea *estrictamente* constante.

Si se reemplaza la fugacidad de cada constituyente puro f'_i por $\gamma_i p$, la (5 - 11) toma la forma

$$K'_f = \frac{\chi_L^l \times \chi_M^m \times \dots \times \gamma_L^{l'} \times \gamma_M^{m'} \times \dots}{\chi_A^a \times \chi_B^b \times \dots \times \gamma_A^{a'} \times \gamma_B^{b'} \times \dots} \cdot p^{\Delta n} \quad (5 - 12)$$

donde Δn es igual a $(l + m + \dots) - (a + b + \dots)$.

Los factores primero y tercero del segundo miembro de la (5 - 12) se pueden determinar experimentalmente con relativa facilidad. Esto permite definir un coeficiente K'_p

$$K'_p = \frac{\chi_L^l \times \chi_M^m \times \dots}{\chi_A^a \times \chi_B^b \times \dots} \cdot p^{\Delta n} \quad (5 - 13)$$

este coeficiente se suele llamar *constante de equilibrio en función de las presiones*. Nosotros preferimos llamarlo *coeficiente de equilibrio en función de las presiones* pues su valor es solamente constante en el caso en que no solo los componentes se comportan como gases ideales sino que, además, la solución sea ideal, en el sentido que en su formación los volúmenes sean estrictamente aditivos.

Reemplazando K'_p en la (5 - 12)

$$K'_f = K'_p \cdot \frac{\gamma_L^{l'} \times \gamma_M^{m'} \times \dots}{\gamma_A^{a'} \times \gamma_B^{b'} \times \dots}$$

y, haciendo

$$\frac{\gamma_L^{l'} \times \gamma_M^{m'} \times \dots}{\gamma_A^{a'} \times \gamma_B^{b'} \times \dots} = J_{\gamma'}^1 \quad (5 - 14)$$

se tiene

$$K'_f = K'_p \cdot J_{\gamma'} \quad (5 - 15)$$

Si todos los gases de la mezcla fuesen ideales, sus coeficientes de actividad serían unitarios y la función $J_{\gamma'}$ también sería igual a 1; con lo que K'_p sería igual a K'_f y el coeficiente de equilibrio en

¹ Las expresiones como la de este cociente, que relaciona magnitudes de manera similar a la que se encuentran en la constante de equilibrio las abreviaremos mediante un símbolo J_X

función de las presiones sería igual a la constante de equilibrio en función de las fugacidades. En este caso la (5 – 13) podría aplicarse en mezclas gaseosas en equilibrio a presiones de hasta unas 100 atm. Si, además, la mezcla gaseosa es ideal K'_p es constante a cualquier presión y temperatura.

5 – 6. La ley de acción de masas

La presión parcial de un gas ideal en una mezcla gaseosa viene dada por $p_i = n_i RT/V$. Recordando que n_i / V es la concentración molar c_i del componente i , $p_i = c_i RT$. Reemplazando estos valores en la (5 – 9) obtenemos

$$K_f = \frac{c_L^l \times c_M^m \times \dots}{c_A^a \times c_B^b \times \dots} \cdot J_\gamma \cdot (RT)^{\Delta n} \quad (5 - 16)$$

La función

$$\frac{c_L^l \times c_M^m \times \dots}{c_A^a \times c_B^b \times \dots} = K'_c \quad (5 - 17)$$

fue encontrada experimentalmente en 1867 por Cato Maximilian Guldberg y Peter Waage² y enunciada como *ley de acción de masas* ya que en esa época se llamaba masa activa a lo que hoy entendemos por concentración. Durante muchos años se supuso que su valor es constante para una reacción dada a una temperatura dada y a K'_c aún hoy se la llama *constante de equilibrio en función de las concentraciones*. Determinaciones precisas demostraron que es sólo válida para soluciones gaseosas ideales o soluciones líquidas diluidas no conductoras de la electricidad. Reemplazando K'_c en la (5 – 16) se llega a

$$K_f = K'_c \cdot J_\gamma \cdot (RT)^{\Delta n} \quad (5 - 18)$$

Como $p_i = c_i RT$ se encuentra

$$K'_p = K'_c \cdot (RT)^{\Delta n} \quad (5 - 19)$$

que es la clásica relación entre la “constante” de equilibrio en función de las presiones y la “constante” de equilibrio en función de las concentraciones que se estudia en los cursos de Química General. Resulta obvio que si la reacción química transcurre sin variación de volumen, es decir, si el número de moles de reactantes es igual al número de moles de productos, Δn es igual a cero y K'_p es igual a K'_c .

² Encontraron que es aplicable para soluciones diluidas. Ver Katz, M., (2016): *Temas de Historia de la Química*, AQA, Buenos Ares, pp. 346 – 350.

En términos rigurosos, la constante de equilibrio viene dada por K_a de la ecuación (5 – 7). Recordemos que la actividad a_i de un constituyente es proporcional a su concentración c_i y que el factor de proporcionalidad es el coeficiente de actividad γ_i . De esta manera se puede establecer la relación

$$K_a = K'_c \cdot J_\gamma \quad (5 - 20)$$

5 – 7. Equilibrios químicos en sistemas homogéneos líquidos

Cuando la reacción tiene lugar en un medio líquido homogéneo, se suele tomar como estado estándar de actividad unitaria, la actividad de cada sustancia pura al estado líquido a la temperatura de la reacción y a la presión de 1 atm. De esta manera, la actividad de cada constituyente en el equilibrio se hace igual a su fracción molar por el respectivo coeficiente de actividad. Esto es

$$a_i = \chi_i \gamma_{\chi_i} \quad (5 - 20)$$

de modo que la constante de equilibrio (5 – 7) toma la forma

$$K_a = \frac{\chi_L^l \times \chi_M^m \times \dots (\gamma_\chi)_L \times (\gamma_\chi)_M \times \dots}{\chi_A^a \times \chi_B^b \times \dots (\gamma_\chi)_A \times (\gamma_\chi)_B \times \dots} \quad (5 - 21)$$

si hacemos

$$K'_\chi = \frac{\chi_L^l \times \chi_M^m \times \dots}{\chi_A^a \times \chi_B^b \times \dots} \quad (5 - 22)$$

que se conoce como *constante de equilibrio en función de las fracciones molares* y que es aproximadamente constante

$$K_a = K'_\chi \cdot J_{\gamma_\chi} \quad (5 - 23)$$

En muchos casos J_{γ_χ} no difiere demasiado de la unidad y puede utilizarse K_χ en lugar de K_a .

5 – 8. Equilibrios químicos en solución diluida

Un elevado número de reacciones químicas se llevan a cabo en solución diluida donde los constituyentes que alcanzan el equilibrio están disueltos en un solvente inerte.

Supongamos que alcanzado el equilibrio en solución diluida, en la misma se encuentran n_A moles del constituyente A, n_B moles del constituyente B, ... , n_L moles del constituyente L, n_M moles

del constituyente M, ..., todos disueltos en n_S moles del solvente S. Sea V el volumen de la solución.

La fracción molar χ_i de cualquier componente i será

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum n} \quad (5 - 24)$$

la concentración molar de cada constituyente de la solución (número de moles o masas fórmula - gramo por litro de solución) se expresará

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (5 - 25)$$

y si llamamos $M_A, M_B, \dots, M_L, M_M, \dots$, a las masas molares (o masas fórmula - gramo) de los constituyentes y M_S a la masa molar del solvente, la masa de la solución será

$$m = \sum nM \quad (5 - 26)$$

Para obtener el volumen de la solución en litros, dividimos la masa en gramos de la solución por su densidad (δ). Esto nos da el volumen en cm^3 que al multiplicarlo por 1000 nos lo da en litros. Por lo tanto

$$V = \frac{\sum nM}{1000\delta} \text{ (litros)} \quad (5 - 27)$$

Obtenido el volumen, podemos expresar la concentración c_i del componente i como

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i 1000 \delta}{\sum nM} \quad (5 - 28)$$

combinando esta ecuación con la (5 - 24)

$$\chi_i = \frac{c_i}{1000\delta} \cdot \frac{\sum nM}{\sum n} \quad (5 - 29)$$

Esta es la expresión más general que da la fracción molar de un componente en una solución con la concentración molar del mismo.

En el caso de soluciones diluidas se puede hacer una simplificación. Dado que este caso el número de moles de solvente es mucho mayor que el de las sustancias actuantes disueltas se puede aproximar considerando

$$\sum nM \approx n_s M_s \quad (5-30)$$

y

$$\sum n \approx n_s \quad (5-35)$$

con lo que la ecuación (5-29) se reduce a

$$\chi_i = \frac{M_s}{1000 \delta} c_i \quad (5-36)$$

Siendo la solución diluida, su densidad δ no diferirá mucho de la densidad del solvente puro δ_s . Como a una temperatura dada, la densidad del solvente puro es una constante, $M_s / (1000 \delta_s)$ es constante. Esto nos muestra que en una solución diluida la fracción molar de un soluto es aproximadamente proporcional a su concentración molar. Sobre esta base, se puede modificar la ecuación (5-21), que da la constante de equilibrio en función de las fracciones molares. Si la solución es diluida (y es no conductora de la electricidad) la función de los coeficientes de actividad se puede tomar como igual a 1 e introduciendo la relación entre fracciones molares y concentraciones molares de la (5-36) se llega a

$$K'_x = \frac{c_L^l \times c_M^m \times \dots}{c_A^a \times c_B^b \times \dots} \cdot \left(\frac{M_s}{1000 \delta_s} \right)^{\Delta n} \quad (5-37)$$

o

$$K'_x = K'_c \cdot \left(\frac{M_s}{1000 \delta_s} \right)^{\Delta n} \quad (5-38)$$

5-9. Equilibrios químicos en sistemas heterogéneos

Los equilibrios químicos heterogéneos más comunes son los que se verifican entre una fase gaseosa y fases sólidas o aquellos que involucran una solución líquida en equilibrio con sólidos.

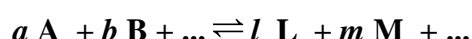
Si bien en todos los casos se puede aplicar la constante (5-7) los cálculos se simplifican enormemente gracias a una convención que se adopta universalmente. Según esta convención

La actividad de una sustancia pura al estado sólido o líquido es unitaria a la presión de 1 atm.

La ventaja de adoptar esta convención radica en que se puede omitir el factor correspondiente en la expresión de la constante de equilibrio. A presiones distintas de 1 atm, las actividades de sólidos o líquidos puros son constantes pero sus valores no son unitarios.

5 – 10. Variación de energía libre asociada a una reacción química

Consideremos una vez más la reacción general



Para cualquier mezcla de a moles de A, b moles de B, ..., la energía libre de estos reactantes - a una temperatura, presión y composición constantes - viene dada por

$$G_{P,T,N} \text{ (reactantes)} = a\mu_A + b\mu_B + \dots$$

y para una mezcla de l moles de L, m moles de M, ..., la energía libre de estos productos a una temperatura, presión y composición constantes viene dada por

$$G_{P,T,N} \text{ (productos)} = l\mu_L + m\mu_M + \dots$$

Las expresiones anteriores son aplicables a un sistema de reactantes y productos a *cualesquiera concentraciones arbitrarias* - que no tienen que ser las concentraciones de equilibrio. La variación de energía libre que acompaña a la reacción, a una temperatura y presión determinadas estará dada por

$$\Delta G_{P,T} = G_{P,T,N} \text{ (productos)} - G_{P,T,N} \text{ (reactantes)}$$

por lo tanto

$$\Delta G_{P,T} = (l\mu_L + m\mu_M + \dots) - (a\mu_A + b\mu_B + \dots) \quad (5 - 39)$$

como el potencial químico de cualquier componente está dado por

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

resulta

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{a_L^l \times a_M^m \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots} \quad (5 - 40)$$

donde las actividades son *valores arbitrarios cualesquiera*.

Como ya hemos visto al tratar las ecuaciones (5 – 6) y (5 – 7)

$$\Delta G^0_T = -RT \ln K_a$$

de modo que la (5 – 40) se puede escribir

$$\Delta G_{P,T} = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_L^l \times a_M^m \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots} \quad (5 - 41)$$

El cociente del segundo término de la (5 – 41) relaciona actividades arbitrarias de reactantes y productos y no necesariamente las unitarias o las del equilibrio. Por ello lo designaremos con J_a .

$$\Delta G_{P,T} = -RT \ln K_a + RT \ln J_a \quad (5 - 42)$$

La expresión (5 – 42) se conoce históricamente como *isoterma de reacción* y fue deducida originalmente por Jacobus Henricus van't Hoff en 1886, quien obtuvo el primer Premio Nobel de Química en 1901 por sus trabajos sobre Termodinámica. La isoterma de reacción da la variación de energía libre que acompaña a la transformación de reactantes, a actividades (o concentraciones) arbitrarias cualesquiera, en productos a actividades (o concentraciones) arbitrarias cualesquiera. Resulta obvio que, si las concentraciones arbitrarias se eligen de modo que coincidan con las del estado de equilibrio, J_a es igual a K_a y $\Delta G_{P,T}$ es igual a cero.

La (5 – 42) suministra un criterio rápido para determinar o no la ocurrencia de una reacción. Si se la escribe

$$\Delta G_{P,T} = RT \ln (J_a / K_a)$$

y J_a es menor que K_a , el segundo miembro es negativo, lo que indica que la reacción ocurre espontáneamente. Si en cambio J_a es mayor que K_a , $\Delta G_{P,T}$ es mayor que cero y la reacción no ocurre espontáneamente en esas condiciones.

5 – 11. Energía libre estándar de reacción

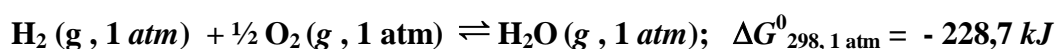
La variación de la energía libre estándar de reacción ΔG^0 es la variación de energía libre asociada a una transformación química que transcurre en condiciones tales que cada una de las sustancias actuantes están en sus estados estándar. Si la reacción ocurre en fase gaseosa, los estados estándar de reactantes y productos son los de comportamiento ideal a la presión parcial de 1 atm. También hemos visto que la actividad de las sustancias puras al estado sólido o líquido se toma como igual a uno. Para transformaciones químicas se toma como estado estándar el que se verifica a 25 °C y 1 bar.

La Termodinámica clásica, no suministra ninguna derivación que permita determinar los *valores absolutos* de energía libre³, pero esto no es realmente importante pues para la resolución de los problemas termodinámicos lo que interesa es la variación de energía libre y no los valores absolutos. De manera que si le asignamos un valor arbitrario de energía libre estándar a determinadas sustancias, midiendo experimentalmente las variaciones de energía libre podemos asignarle valores en otros estados. Sobre la base de que, mediante la Termodinámica Clásica, no se puede determinar el valor absoluto de energía libre estándar a una sustancia se recurre a la siguiente convención:

Las energías libres de todas las sustancias simples en sus estados estándar son nulas a cualquier temperatura

Para las sustancias simples sólidas y líquidas, los estados estándar son sus formas más estables a 25 °C y 1 bar. Para las sustancias simples que en esas condiciones son gases, se toma como estado estándar el de comportamiento ideal a 1 bar de presión, es decir, a fugacidad unitaria.

Sobre la base de esta convención, la energía libre estándar de una sustancia compuesta será igual a su energía libre estándar de formación, esto es, a la variación de energía libre que acompaña a la formación de 1 mol (o una masa fórmula-gramo) a partir de las respectivas sustancias simples, estando todas ellas en sus respectivos estados estándar. Así para la formación de vapor de agua a 25 °C



siendo las fugacidades en los estados estándar de los gases unitarias, la energía libre estándar de formación del vapor de agua a 25 °C es menor en 228,7 kJ que la suma de las energías libres estándar de 1 mol de hidrógeno y medio mol de oxígeno en sus respectivos estados estándar a esa temperatura.

$$\Delta G^0_{298, 1 \text{ bar}} = G^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - [G^0(\text{H}_2, 1 \text{ bar}) + \frac{1}{2} G^0(\text{O}_2, 1 \text{ bar})] = -228,7 \text{ kJ}$$

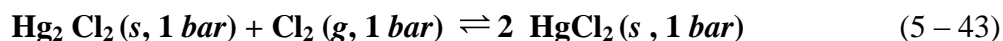
Pero como, por convención, $G^0(\text{H}_2, 1 \text{ bar}) = 0$ y $G^0(\text{O}_2, 1 \text{ bar}) = 0$, la energía libre estándar de 1 mol de vapor de agua será igual a su energía libre estándar de formación a partir de sus respectivas sustancias simples.

Esta forma de calcular energías libres estándar de sustancias compuestas tiene enorme importancia, ya que si se tabulan las energías libres estándar de formación de una gran variedad de sustancias compuestas pueden estimarse las energías libres de reacción de manera análoga a la que hemos descrito para los calores de reacción.

³ En cambio, la Termodinámica estadística, con el auxilio de la Mecánica Cuántica, permite estimar como se distribuye la energía libre entre un conjunto de partículas últimas (moléculas, átomos, iones) indistinguibles, lo que posibilita la asignación de un valor absoluto de esa variable termodinámica a un conjunto macroscópico de tales partículas.

En la Tabla de la Figura 5 – 1, se dan las energías libres estándar de algunas sustancias compuestas, en kJ/mol y a 25°C .

El hecho de que la energía libre sea una función de estado permite que se calcule su variación en una determinada modificación suponiendo que ocurre mediante una transformación en la que se conocen sus variaciones. Así, ejemplo, si se desea calcular la variación de energía libre estándar que acompaña a la siguiente reacción:



Se puede utilizar el siguiente esquema



y la variación de energía libre que acompaña a la reacción (2 - 131) será

$$2 \times (-176,6) - [-210,5 + 0] = -142,7\text{ kJ}$$

De esta manera se puede operar con ecuaciones químicas como si fueran ecuaciones algebraicas. La evaluación de energías libres estándar de reacción y el conocimiento de la dependencia de la energía libre con la temperatura y la presión, permite el cálculo de energías libres en otras condiciones. Conocida la energía libre de reacción en determinadas condiciones de presión y temperatura se pueden calcular constantes de equilibrio en esas condiciones mediante las expresiones (5 – 41) o (5 – 42).

De esta manera se puede no sólo predecir la ocurrencia o no de una reacción en determinadas condiciones sino además determinar a priori las actividades de las sustancias actuantes en esas condiciones.

Si bien hemos dado un ejemplo de la utilización de energías libres estándar para una modificación química, el procedimiento descrito es válido también para modificaciones físicas. Así por ejemplo, a partir de los datos de la Tabla de la Figura 5 – 2 puede estimarse que para



5 – 12. Energía libre y procesos espontáneos

La isoterma de reacción (5 – 42) tiene una importancia fundamental para predecir si una transformación química puede ocurrir o no en determinadas condiciones. En efecto, para que un proceso ocurra espontáneamente deberá estar acompañado por una disminución de la energía libre, esto es, $\Delta G_{p,T} < 0$.

Si bajo las condiciones que se establecen $\Delta G_{p,T}$ es mayor que cero la reacción no ocurrirá. Por lo tanto, deberán elegirse las condiciones apropiadas para que el valor de $\Delta G_{p,T}$ sea negativo. Si observamos la ecuación (5 – 42)

$$\Delta G_{p,T} = -RT \ln K_a + RT \ln J_a \quad (5 - 42)$$

Notamos que el valor de $\Delta G_{p,T}$ depende de los valores relativos de K_a y J_a . Sólo en el caso en que J_a sea menor que K_a , $\Delta G_{p,T}$ será negativo. Por lo tanto habrá que variar las actividades arbitrarias de las sustancias actuantes para lograr ese resultado. Esto se puede lograr disminuyendo las actividades de los productos, aumentando las actividades de los reactantes o ambas cosas a la vez. Otra manera de lograr que $\Delta G_{p,T}$ sea negativa consiste en variar la temperatura de manera que aumente K_a y, sin alterar el valor de J_a , lograr que esta última sea menor que K_a .

Sustancia	ΔG°_f	Sustancia	ΔG°_f	Sustancia	ΔG°_f
AgCl(s)	-109,79	CH ₃ COOH(l)	-389,9	NO(g)	+88,55
AgNO ₃ (s)	-33,4	CO(NH ₂) ₂ (s)	-196,82	NO ₂ (g)	+51,31
As ₂ O ₃ (s)	-576,1	NH ₂ CH ₂ COOH(s)	-335,10	N ₂ O ₄ (g)	+97,89
CaO (s)	-604,03	FeCl ₃ (s)	-334,05	Na ₂ CO ₃ (s)	-1049,3
CO(g)	-137,17	Fe ₂ O ₃ (s)	-970,84	NaCl(s)	-384,14
CO ₂ (g)	-394,36	H ₂ O (l)	-237,13	NaOH (s)	-379,49
CuO (s)	-129,7	H ₂ O (g)	-228,57	PCl ₃ (l)	-272,3
CS ₂ (l)	64,60	H ₂ O ₂ (l)	-120,35	P ₄ O ₁₀ (s)	-2697,0
CH ₄ (g)	-50,72	HF(g)	-133,05	PbCl ₂ (s)	-314,1
C ₂ H ₄ (g)	+68,15	HCl (g)	-95,30	PbO ₂ (s)	-217,3
C ₂ H ₆ (g)	-32,82	HBr(g)	-53,45	PbS (s)	-98,7
C ₃ H ₈ (g)	-23,47	HI (g)	+1,70	PbSO ₄ (s)	-667,34
n-C ₄ H ₁₀ (g)	-124,73	HNO ₃ (l)	-84,14	SO ₂ (g)	-300,19
C ₆ H ₆ (l)	+124,3	H ₂ S(g)	-33,56	SO ₃ (g)	-371,06
CH ₃ OH (l)	-166,27	H ₂ SO ₄ (l)	-690,1	Sb ₂ O ₃ (s)	-623,4
H ₂ CO(g)	-112,97	HgCl ₂ (s)	-176,6	SnO(s)	-251,9
HCO.OH(l)	-361,41	Hg ₂ Cl ₂ (s)	-210,5	SnO ₂ (s)	-515,8
CH ₃ CH.O(l)	-128,20	KCl (s)	-409,14	TiO ₂ (s)	-1434,2
CH ₃ CH ₂ OH(l)	-174,78	NH ₃ (g)	-16,45	ZnO(s)	-320,5
CH ₃ CH ₂ OH(g)	-168,57	NH ₄ Cl(s)	-202,87	ZnS(s)	-180,74

Figura 5 – 1. Energías libres estándar de algunas sustancias (en kJ/mol y a 25° C).

El concepto de energía libre estándar de reacción que analizamos en el párrafo anterior tiene un significado análogo al que acabamos de describir. Si para una transformación dada $\Delta G^{\circ} < 0$ la transformación, con todas las sustancias actuantes en sus estados estándar, tendrá lugar espontáneamente. Si, en cambio, ΔG° es positivo, la misma no podrá verificarse en esas condiciones.

De esta manera encontramos que la Termodinámica suministra un criterio sencillo referido a las condiciones que determinan la dirección del cambio químico y le corresponde a Jacobus Henricus van't Hoff el mérito de haberlo explicitado en 1883.

5 – 13. Variación de la constante de equilibrio con la presión

La ecuación (5 – 6) puede escribirse

$$\ln K_a = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (5 - 44)$$

si se deriva respecto de la presión total p a temperatura constante

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \left[\frac{\partial (\Delta G^0)}{\partial p} \right]_T$$

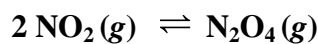
pero como los estados estándar se definen de manera que sean independientes de la presión la derivada de ΔG^0 respecto de la presión es cero y

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (5 - 45)$$

Esto implica que

Para una transformación dada, la constante de equilibrio es independiente de la presión

El hecho de que la constante de equilibrio sea independiente de la presión no significa que las concentraciones de las sustancias actuantes sean indiferentes ante la variación de la presión exterior, y esto es particularmente notable en aquellas reacciones químicas en que algunas o todas las sustancias actuantes son gases y la reacción va acompañada por una variación de volumen. Así, por ejemplo, para la reacción



que va acompañada por una contracción de volumen, si la presión total no es muy elevada, digamos inferior a 20 atm, la constante de equilibrio puede escribirse, de acuerdo con la ecuación (5 – 13)

$$K'_p = \frac{\chi_{\text{N}_2\text{O}_4}}{\chi_{\text{NO}_2}^2} \cdot p^{\Delta n}$$

en este caso, $\Delta n = -1$, lo que implica que un aumento en la presión total del sistema debe ir acompañado por un incremento en la fracción molar del producto y una disminución en la fracción molar del reactante. De esta manera, el segundo miembro permanecerá constante.

5 – 14. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura

Para estimar la variación de la constante de equilibrio con la temperatura basta derivar la (5 – 44) respecto de la temperatura

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{d(\Delta G^0 / T)}{dT}$$

donde se omite el símbolo de derivada parcial debido a que ΔG^0 es independiente de la presión. Recordando la expresión de la ecuación de Gibbs - Helmholtz

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

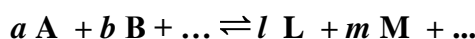
podemos escribir

$$\frac{d(\Delta G^0 / T)}{dT} = -\frac{\Delta H^0}{T^2} \quad (5 - 46)$$

y

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (5 - 47)$$

donde ΔH^0 es el calor estándar de reacción, es decir, para la reacción general



$$\Delta H^0 = [l H^0_{\text{L}} + m H^0_{\text{M}} + \dots] - [a H^0_{\text{A}} + b H^0_{\text{B}} + \dots]$$

La expresión (5 – 47) se llama *ecuación de van't Hoff* debido a que fue este científico quien hizo por primera vez su deducción rigurosa. De acuerdo con la forma de expresar la constante (en función de actividades, fracciones molares, fugacidades) o de los coeficientes aproximados que hemos comentado al principio del capítulo, la ecuación de van't Hoff adopta distintas formas.

5 – 15. Reacciones en sistemas heterogéneos. Influencia de la temperatura.

Las ecuaciones que hemos expuesto para sistemas homogéneos son también válidas para los sistemas heterogéneos. Los calores de reacción se refieren a reacciones completas. Debe tenerse presente que en el caso de que en la fase sólida se encuentren presentes sustancias puras, su actividad es, por definición, unitaria. Para el caso de una reacción del tipo



siendo la actividad de los sólidos unitaria, la constante de equilibrio K_f es igual a la fugacidad del dióxido de carbono en equilibrio con los sólidos bajo una presión total de 1 bar. Sin embargo, en la práctica se determina la presión parcial del CO_2 y se calcula K'_p . La variación de la presión parcial con la temperatura, viene dada en este caso por

$$\frac{d \ln p_{\text{CO}_2}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

donde no se utiliza el superíndice cero, pues la reacción se lleva a cabo a una presión parcial cualquiera que puede ser distinta de 1 bar.

Para el caso de equilibrios físicos como la vaporización, si la presión de vapor es 1 bar la (5 – 47) puede escribirse

$$\left(\frac{\partial \ln f_v}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_v^0}{RT^2} \quad (5 - 48)$$

Mediante las suposiciones de que el vapor se comporta como ideal y que la actividad del líquido es unitaria se puede reemplazar la fugacidad por la presión parcial y se obtiene

$$\frac{d \ln p_{\text{vap}}}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad (3 - 16)$$

que es la ecuación de Clausius – Clapeyron.

5 – 16. Integración de la ecuación de van't Hoff

Para intervalos pequeños de temperaturas ΔH^0 puede suponerse constante y la integración de la ecuación de van't Hoff nos lleva a una expresión del tipo

$$\ln K_a = - \frac{\Delta H^0}{RT} + cte \quad (5 - 49)$$

cuya representación gráfica en un diagrama de $\ln K_a = f(1/T)$ debe dar una recta de pendiente negativa. Si se integra entre dos valores T_1 y T_2

$$\ln \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (5 - 50)$$

Mediante esta ecuación se puede calcular el calor de reacción medio entre estas dos temperaturas si se conocen las constantes de equilibrio a las mismas. También, si se conoce la constante de equilibrio a una temperatura dada y el calor de reacción, se puede calcular el calor de

reacción a otra temperatura, lo suficientemente próxima como para considerar que ΔH^0 es constante.

Dado que los calores de reacción varían con la temperatura, los valores obtenidos mediante la ecuación (5 – 49) o la (5 – 50) son aproximados. Sin embargo, las entalpías estándar se pueden expresar como funciones de la temperatura del tipo

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_0 + \Delta\alpha T + \frac{1}{2} \Delta\beta T^2 + \frac{1}{3} \Delta\gamma T^3 + \dots \quad (5 - 51)$$

donde $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$, ..., se deducen de las capacidades caloríficas de las sustancias actuantes y su variación con la temperatura. Reemplazando esta expresión en la (5 – 47)

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0_0}{RT^2} + \frac{\Delta\alpha}{RT} + \frac{\Delta\beta}{2R} + \frac{\Delta\gamma}{3R} T + \dots \quad (5 - 52)$$

cuya integración da

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0_0}{RT} + \frac{\Delta\alpha}{R} \ln T + \frac{\Delta\beta}{2R} T + \frac{\Delta\gamma}{6R} T^2 + \dots + \Gamma \quad (5 - 53)$$

donde usamos el símbolo K para la constante de equilibrio que se puede expresar en función de las fugacidades, actividades o fracciones molares según el caso. Γ es la constante de integración.

A partir del conocimiento de la dependencia de las capacidades caloríficas a presión constante con la temperatura pueden evaluarse $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$, ..., y ΔH^0_0 . Si se conoce el valor de la constante de equilibrio K a una temperatura se puede calcular el valor de la constante de integración Γ .

5 – 17. Variación de la energía libre estándar con la temperatura

Al multiplicar la ecuación (5 – 53) por RT el resultado es $-\Delta G^0$. Por lo tanto

$$\Delta G^0 = \Delta H^0_0 - \Delta\alpha T \ln T - \frac{1}{2} \Delta\beta T^2 - \frac{1}{6} \Delta\gamma T^3 + \dots + IT \quad (5 - 54)$$

donde la constante I es igual a $-\Gamma R$. Esta es la expresión más general que da la dependencia de la energía libre con la temperatura.

5 – 18. Energía libre estándar y variación de entropía

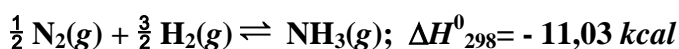
La energía libre estándar puede expresarse en función de la entalpía y la entropía mediante la expresión general

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5 - 55)$$

Resulta obvio que si se disponen de datos de calores estándar y entropías estándar, puede evaluarse la energía libre estándar. La variación de entalpía es lo más fácil de medir. Si se conocen las entropías estándar de todas las sustancias actuantes se puede calcular la variación de entropía que acompaña al proceso y a partir de ello, calcular la variación de energía libre estándar. Recíprocamente, si se puede determinar la constante de equilibrio y el calor de reacción, puede calcularse ΔS^0 .

5 – 19. La síntesis del amoníaco

Una aplicación práctica de lo estudiado más arriba lo constituye la síntesis del amoníaco



Observamos que la reacción es exotérmica. Las variaciones de capacidades caloríficas de las sustancias actuantes con la temperatura a 1 atm vienen dadas por ⁴

$$C_{PH_2} = 6.947 - 0.200 \cdot 10^{-3} T + 0.4808 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_{PN_2} = 6.449 + 1.413 \cdot 10^{-3} T - 0.0807 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_{PNH_3} = 6.189 + 7.787 \cdot 10^{-3} T - 0.728 \cdot 10^{-6} T^2$$

La entropía estándar del amoníaco a 298 K es $46,03 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ⁵, la del nitrógeno es $45,77 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ y la del hidrógeno es $31,21 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Por lo tanto, la variación de entropía que acompaña a la síntesis del amoníaco será:

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{298} &= S^0_{298}(\text{NH}_3) - \left(\frac{1}{2} S^0_{298}(\text{N}_2) + \frac{3}{2} S^0_{298}(\text{H}_2) \right) \\ &= [46,03 - \left(\frac{1}{2} 45,77 + \frac{3}{2} 31,21 \right)] \text{ cal K}^{-1} \\ &= -23,67 \text{ cal K}^{-1} \end{aligned}$$

Con estos datos podemos calcular que a 298 K y 1 atm

$$\begin{aligned} \Delta G^0_{298} &= \Delta H^0_{298} - T \Delta S^0_{298} \\ &= [-11030 - 298 (-23.67)] \text{ cal} \\ &= -3976 \text{ cal} \end{aligned}$$

⁴ SPENCER et al. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 2311 (1934). Valores aplicables entre 273 y 1400 K.

⁵ KELLEY, J. *U.S. Bur. Mines Bull.* **434**. (1941)

La constante de equilibrio a 298 K y 1 atm vendrá dada por

$$\log K_f = \frac{-3976}{2.303 \times 1.987 \times 298} = 2.918$$

y

$$K_f = 8.24 \times 10^2$$

Este valor de la constante de equilibrio nos dice que el equilibrio es favorable a la formación de amoníaco. Sin embargo, en condiciones estándar, la velocidad de la reacción es tan baja que no resulta económico realizarla. Para aumentar la velocidad de reacción se recurre a un aumento de temperatura y para desplazar el equilibrio hacia la formación de amoníaco y se trabaja a presiones elevadas.

Hemos visto que la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura puede expresarse mediante una ecuación del tipo

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_0^0}{RT^2} + \frac{\Delta \alpha}{RT} + \frac{\Delta \beta}{2R} + \frac{\Delta \gamma}{3R} T + \dots \quad (5-52)$$

cuya integración entre 298 K y 723 K

$$\ln K_{723K} = \ln K_{298K} - \frac{\Delta H_{298K}^0}{R} \left(\frac{1}{723} - \frac{1}{298} \right) + \frac{\Delta \alpha}{R} \ln \frac{723}{298} + \frac{\Delta \beta}{2R} (723 - 298) + \frac{\Delta \gamma}{6R} (723^2 - 298^2)$$

lo que da un valor para $K_{723 K}$ de $5,99 \times 10^{-3}$. Este valor es sensiblemente menor que la constante a 298 K pero permite que la reacción transcurra a una velocidad económicamente rentable. Dado que la reacción transcurre con contracción de volumen, un incremento de presión producirá un desplazamiento de la posición de equilibrio hacia la formación de productos. Si se parte de una relación estequiométrica de 3 moles de hidrógeno por cada mol de nitrógeno, tendremos que en el equilibrio, la relación de fugacidades será

$$\frac{f_{\text{H}_2}}{f_{\text{N}_2}} = 3$$

si reemplazamos las fugacidades por las presiones parciales

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{N}_2}} = 3$$

y la presión total p de la mezcla en el equilibrio, será igual a la suma de las presiones parciales de las sustancias actuantes.

$$p = p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{NH}_3}$$

si indicamos con ξ a la presión parcial del amoníaco en el equilibrio

$$p = p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} + \xi$$

y

$$p - \xi = p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} = 4p_{\text{N}_2} = \frac{4}{3}p_{\text{H}_2}$$

pues

$$p_{\text{N}_2} = \frac{p - \xi}{4}$$

y

$$p_{\text{H}_2} = \frac{3}{4}(p - \xi)$$

a 723 K $K_{723\text{K}} = 5,99 \times 10^{-3}$. Por lo tanto,

$$\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{3/2}} = 5,99 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{\xi}{\left(\frac{p - \xi}{4}\right)^{1/2} \left(\frac{3}{4}(p - \xi)\right)^{3/2}} = 5,99 \cdot 10^{-3}$$

y para $p = 500 \text{ atm}$

$$\frac{\xi}{\left(\frac{500 - \xi}{4}\right)^{1/2} \left(\frac{3}{4}(500 - \xi)\right)^{3/2}} = 5,99 \times 10^{-3}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado se encuentra para ξ un valor de 66,37 atm. Si la reacción fuese completa, al reducirse el volumen a la mitad, la presión también tendría que reducirse a la mitad. De modo que el rendimiento teórico solo alcanza al 26,55 %. En la práctica es de apenas el 50 %. Esto se debe a que hemos utilizado presiones parciales en lugar de fugacidades. Los estudios realizados por Larson y Dodge encontraron para K_f a 723 K y a 500 atm, un valor de $6,56 \cdot 10^{-3}$. Si en lugar de trabajar a 500 atm el sistema operase a 900 atm (como en el Proceso Claude) el rendimiento teórico rondaría el 72 %.

Referencias bibliográficas:

Atkins, P.J., De Paula, J., (2007): *Química Física*, Octava edición. Editorial médica panamericana.

Díaz Peña, M. Roig Muntaner, A., (1969) : *Tratado general de Química Física*, Tomo IV, Ed. Alhambra, Madrid.

Fenn, J. B., (1982): *Engines, Energy and Entropy.*, W. H. Freeman & Co, San Francisco.

Glasstone, S., (1969) : *Termodinámica para Químicos*, 5ª. Edición, Ed. Aguilar, Madrid.

Hougen, O. Watson, K. M. Ragatz, R. A., (1994): *Principios de los procesos químicos*, Vol. II. *Termodinámica*. Ed. Reverté. Barcelona.

Klotz, M. Rosemberg, R. M., (1994): *Chemical Thermodynamics Basic Theory and Methods*, 5th. Edition, John Wiley & Sons, New York.

Laidler, K. J., Meiser, J. H., (1997): *Fisicoquímica*, 1ª edición en español, CECSA, México.

Sherwin, K., (1997): *Introducción a la Termodinámica*. Addison – Wesley- Longman, México.

Wark, K. Jr., (1997): *Termodinámica*. 5ª. Edición. McGraw-Hill. México.

Zemansky, M. W. – Dittman, R. H. *Heat and Thermodynamics*. McGraw-Hill. 7th edition. New York. 1997

Cuestionario

- 5 – 1. ¿Cuál es la expresión matemática de la ley del equilibrio químico?
- 5 – 2. Escriba la expresión de la constante de equilibrio en función de las fugacidades.
- 5 – 3. ¿Qué relación existe entre la constante de equilibrio de una reacción y la variación de energía libre asociada a la misma?
- 5 – 4. ¿Qué establece la regla de Lewis y Randall?
- 5 – 5. ¿Qué valor se le asigna a la actividad de una sustancia pura al estado sólido o líquido a la presión de 1 bar?
- 5 – 6. ¿Cómo define concentración molar de una especie química en una solución?
- 5 – 7. ¿Cuál es la expresión de la isoterma de reacción de van't Hoff?
- 5 – 8. ¿Qué valor toma la energía libre estándar de una sustancia simple?
- 5 – 9. Demostrar que la constante de equilibrio de una reacción es independiente de la presión?
- 5 – 10. Escriba la expresión de la ecuación de van't Hoff para el equilibrio químico e intégreala para un intervalo $T_1 - T_2$ lo suficientemente amplio para tomar en consideración las variaciones de las entalpías estándar de las sustancias actuantes con la temperatura.

La lógica es un método sistemático para llegar a una conclusión errónea con entera confianza.

Miguel Katz

Ejercicios y problemas

5 – 1. Encontrar la relación entre la constante de equilibrio en función de las fugacidades y la constante de equilibrio en función de las actividades.

5 – 2. En un recinto cerrado que se encuentra a 600 K transcurre la siguiente reacción



Alcanzado el equilibrio, la concentración de NO_2 es 0,0146 M, la del NO es 0,00382 M y la del O_2 , 0,00191 M. Calcular el valor de las constantes K_c y K_p para esa reacción suponiendo comportamiento ideal.

5 – 3. En un recipiente cerrado se introducen 2 moles de $\text{H}_{2(\text{g})}$ y 2 moles de $\text{I}_{2(\text{g})}$. Ambos gases reaccionan formando $\text{HI}_{(\text{g})}$. La reacción transcurre a 730,75K. Calcular la composición de equilibrio sabiendo que a esa temperatura $K_c = 4,87$

5 – 4. Se llena un recipiente con $\text{CH}_{4(\text{g})}$ a 0° C y 1 atm. Al calentarlo a volumen constante hasta los 1000 °C la presión se eleva inicialmente a 4,66 atm cumpliendo con la ley de Gay Lussac. Sin embargo, manteniendo constante esa temperatura la presión comienza a aumentar hasta alcanzar las 6,34 atm debido a la disociación del metano según



Calcular las constantes de equilibrio K_c y K_p para ese proceso suponiendo comportamiento ideal.

5 – 5. En un matraz de 1,000 L se colocan 4,166g (0,0200 moles) de $\text{PCl}_5 (\text{s})$. se hace el vacío, se sella y se eleva su temperatura hasta los 480 K. El PCl_5 se volatiliza y se disocia en un 46,19 % dando PCl_3 y Cl_2 . Calcular el desplazamiento del punto del equilibrio por el agregado de 0,0100 moles de cloro a ese sistema y a esa temperatura. Suponer comportamiento ideal.

5 – 6. En un recipiente cerrado se introducen un mol de ácido acético y un mol de alcohol etílico. Ambos líquidos reaccionan formando acetato de etilo y agua. La reacción transcurre a 298 K. Calcular la composición de equilibrio sabiendo que a esa temperatura $K'_c = 4,0$. Suponiendo que K_a es igual a K'_c calcular a) las concentraciones de las sustancias actuantes en el equilibrio y b) la variación de energía libre asociada a ese proceso.

5 – 7. Cuando se lleva a cabo a 1 atm el proceso



se descompone el $2,0 \times 10^{-3} \%$ a 1000 K y $1,27 \%$ a 1400 K . Suponiendo que la variación de entalpía en ese rango de temperaturas es independiente de la temperatura, calcular la energía libre y la entropía estándar para esa reacción a 1400 K

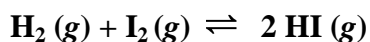
5 – 8. Utilizando los valores de la tabla de la Figura 2 - 6, calcular ΔG^0_{298} para la reacción



Calcular la constante de equilibrio K_c a 1 atm y 298 K y la concentración de HBr en el equilibrio si se parte de concentraciones equimoleculares de H_2 y Br_2 .

5 – 9. El calor estándar de formación del benceno líquido a 298 K es $11,72\text{ kcal/mol}$, su entropía estándar de formación es $-60,48\text{ cal/ K mol}$. Calcular la energía libre estándar de formación a 25 °C .

5 – 10. En un recipiente de acero inoxidable de 20 litros de capacidad, se colocan 0,500 moles de $\text{H}_2(g)$ y 0,500 moles de $\text{I}_2(g)$ a 700 K . Sabiendo que para la reacción



$K'_c = 54,3$ (a esa temperatura) Calcular

- Las concentraciones de las sustancias actuantes en el equilibrio.
- Las presiones parciales de esas sustancias suponiendo comportamiento ideal
- La variación de energía libre asociada a ese proceso suponiendo que $K_a = K'_c$

VI. TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES

6 – 1. Soluciones de no electrolitos

Es muy común dividir el estudio de las propiedades termodinámicas de las soluciones según se trate de soluciones de electrolitos (aquellas que permiten la conducción de la corriente eléctrica con transporte de materia) o de soluciones de no electrolitos (aquellas que no permiten el pasaje de corriente eléctrica). Comenzaremos recordando algunos conceptos referidos a las soluciones para luego dedicarnos al estudio de las propiedades termodinámicas de las mismas.

Una solución es un sistema homogéneo formado por dos o más especies químicas. Las soluciones formadas por dos sustancias se llaman “binarias”, las formadas por tres, “ternarias”, etc. Las soluciones pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas. Generalmente el componente que se encuentra en mayor proporción se llama solvente, mientras que los demás se llaman solutos. Si bien esta diferenciación es artificiosa y carece de fundamento, es de práctica común hacerla y nosotros la respetaremos.

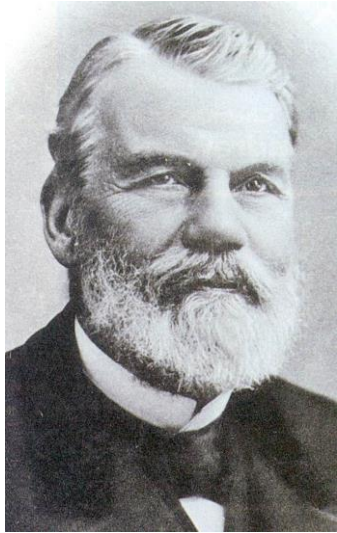


C. L. Berthollet (1748 – 1822)

6 – 2. Ley de Raoult

Desde fines del siglo XVIII se sabía que al disolver un soluto no volátil en un líquido, la presión de vapor del líquido descende. Los primeros estudios cuantitativos sobre este descenso fueron realizados por Berthollet en 1803 pero la relación cuantitativa entre dicho descenso y la concentración de soluto fue encontrada experimentalmente por François Marie Raoult en 1887.

Sea p^∇ la presión de vapor del solvente puro a una determinada temperatura y p la presión de vapor de una solución binaria que contiene n_1 moles de solvente y n_2 moles de soluto a la misma temperatura. Luego de múltiples experimentos Raoult encontró que



F. M. Raoult (1830 – 1901)

$$\frac{p^{\nabla} - p}{p^{\nabla}} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (6 - 1)$$

El primer miembro de la (6 – 1) es el descenso relativo de la presión de vapor, el segundo es la fracción molar del soluto en la solución (χ_2). De modo que la (6 – 1) se puede escribir

$$\frac{p^{\nabla} - p}{p^{\nabla}} = \chi_2 \quad (6 - 2)$$

Por ello la Ley de Raoult se expresa

El descenso relativo de la presión de vapor de una solución es igual a la fracción molar del soluto.

La (6 – 2) se puede expresar

$$\frac{p}{p^{\nabla}} = 1 - \chi_2 \quad (6 - 3)$$

pero como la suma de las fracciones molares de una solución es igual a la unidad y la solución que consideramos es binaria, el segundo miembro de la (6 – 3) es la fracción molar del solvente, χ_1 , y podemos escribir

$$p = p^{\nabla} \chi_1 \quad (6 - 4)$$

Por ello la ley de Raoult se suele también enunciar:

La presión de vapor de una solución es directamente proporcional a la fracción molar del solvente

Como se observa en la (6 – 4) la constante de proporcionalidad es la presión de vapor del solvente puro.

6 – 3. Soluciones ideales

Se define una solución ideal como aquella que se forma con una aditividad exacta de los volúmenes de sus constituyentes. La teoría demuestra que tales soluciones cumplirían exactamente con la ley de Raoult a cualquier concentración. Además, en la formación de una solución ideal el efecto térmico es nulo, es decir, la formación de una solución ideal no va acompañada de variación de entalpía.

Con rigor termodinámico debemos reemplazar en la (6 – 4) las presiones parciales por las respectivas fugacidades. Por lo tanto, para una solución binaria.

$$f = f^{\nabla} \chi_1 \quad (6 - 5)$$

f es la fugacidad del solvente en la solución y f^{∇} es la fugacidad del solvente puro.

La (6 – 5) se puede generalizar para soluciones formadas por más de un constituyente

$$f_i = f_i^{\nabla} \chi_i \quad (6 - 6)$$

f_i es la fugacidad del componente i en la solución, χ_i su fracción molar en la misma y f_i^0 es la fugacidad del componente puro.

La expresión (6 – 6) se conoce como forma idealizada de la ley de Raoult

Sobre la base de lo expuesto hasta aquí podemos dar la siguiente definición

Llamamos solución ideal a aquella que cumple con la forma idealizada de la ley de Raoult a cualquier concentración, a cualquier presión y a cualquier temperatura

En realidad, muy pocas soluciones se comportan como ideales. La mayoría de las soluciones de no electrolitos cumplen con buena aproximación la ley de Raoult cuando son diluidas.

6 – 4. Propiedades de las soluciones ideales

Analicemos la formación de una solución ideal, diluida, por la disolución de una sustancia gaseosa en una sustancia líquida.

En el capítulo anterior hemos visto que la variación de la fugacidad de una *sustancia gaseosa pura* con la temperatura, a presión constante, viene dada por la ecuación

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p = \frac{H^{M*} - H^M}{RT^2} \quad (4 - 25)$$

donde H^M representa la entalpía molar del gas a la presión p y H^{M*} es la entalpía molar del gas a una presión lo suficientemente baja como para considerar comportamiento ideal.

Denotando con subíndice i a la sustancia gaseosa se tendrá

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_p = \frac{H_i^{M*} - H_i^M}{RT^2} \quad (6 - 7)$$

Para la sustancia i disuelta, su entalpía será la entalpía parcial molar \bar{H}_i

Indicando con f_i^\diamond la fugacidad de la sustancia disuelta

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^\diamond}{\partial T}\right)_P = \frac{H_i^M * - \bar{H}_i}{RT^2} \quad (6-8)$$

Alcanzado el equilibrio a presión constante, la composición de la solución permanecerá constante. Dividiendo la (6-8) por la (6-7)

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^\diamond / f_i}{\partial T}\right)_P = \frac{H_i^M - \bar{H}_i}{RT^2} \quad (6-9)$$

Esta expresión es válida para cualquier solución, cumpla o no con la ley de Raoult. Pero para una solución ideal, la ley de Raoult nos permite reemplazar f_i^\diamond / f_i por la fracción molar χ_i . Como la fracción molar de un constituyente de una solución de composición constante es independiente de la temperatura, para una solución ideal,

$$H_i^M = \bar{H}_i \quad (6-10)$$

Si la entalpía parcial molar de cualquier componente en una solución ideal es igual a la entalpía molar del mismo componente al estado puro, significa que al formarse una solución ideal no hay efecto térmico alguno.

Hemos encontrado que

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{V^M}{RT} \quad (4-26)$$

haciendo un razonamiento similar al anterior, puede deducirse que

$$\left(\frac{\partial \ln f_i / f_i^\diamond}{\partial p}\right)_{P,N} = \frac{\bar{V}_i - V_i^M}{RT} \quad (6-11)$$

También en este caso, para una solución ideal, el numerador del primer miembro es igual a la fracción molar del componente i en la fase vapor. Como la fracción molar de cualquier componente en una solución de composición constante es independiente de la presión, resulta que

$$\bar{V}_i = V_i^M$$

es decir, el volumen parcial molar de cualquier componente de una solución ideal es igual al volumen molar del componente puro. De aquí deducimos que las soluciones ideales se forman con una aditividad exacta de los volúmenes de sus constituyentes

6 – 5. La ecuación de Duhem - Margules



En 1895, Max Margules publicó un trabajo¹ basado sobre la ecuación de Gibbs - Duhem que permitía establecer las desviaciones posibles de una solución binaria respecto del comportamiento de la ley de Raoult

Para un sistema de varios componentes, su energía libre será una cierta función de la presión, la temperatura y la composición. En símbolos

$$G = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$$

La forma más general para expresar una variación infinitesimal de G es

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots} dT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i + \dots$$

Si la transformación infinitesimal ocurre a presión y temperatura constantes, $dp = dT = 0$ y

$$dG_{p,T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i + \dots \quad (6 - 12)$$

cuya integración para un sistema de composición definida dará

$$G_{p,T} = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_i n_i + \dots \quad (6 - 13)$$

Si se considera que la composición de ese sistema puede variar aún a presión y temperatura constante, al diferenciar la (6 – 13), resulta

$$\begin{aligned} dG_{p,T} &= n_1 d\mu_1 + \mu_1 dn_1 + n_2 d\mu_2 + \mu_2 dn_2 + \dots + n_i d\mu_i + \mu_i dn_i + \dots = \\ &= (n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_i d\mu_i + \dots) + (\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i + \dots) \end{aligned} \quad (6 - 14)$$

¹ Margules, Max (1895). "Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen". *Sitzungsberichte der Kaiserliche Akademie der Wissenschaften Wien Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse II*. **104**: 1243–1278

Comparando la (6 – 14) con la (6 – 12) resulta evidente que, para un sistema de composición constante

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_i d\mu_i + \dots = \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (6 - 15)$$

En particular, si se trata de una solución binaria de composición constante que evoluciona a presión y temperatura constantes

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (6 - 16)$$

dividiendo ambos miembros por $n_1 + n_2$

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} d\mu_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} d\mu_2 = 0$$

o, lo que es lo mismo

$$\chi_1 d\mu_1 + \chi_2 d\mu_2 = 0 \quad (6 - 17)$$

El potencial químico de cualquier constituyente en una solución depende de la presión total, de la temperatura y de la composición. De modo que para un cambio infinitesimal de composición a presión y temperatura constante, para cualquier constituyente i se puede escribir

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \chi_i} \right)_{p,T} d\chi_i$$

y la (6 –17) toma la forma

$$\chi_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \chi_1} \right)_{p,T} d\chi_1 + \chi_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \chi_2} \right)_{p,T} d\chi_2 = 0 \quad (6 - 18)$$

y

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln \chi_1} \right)_{p,T} d\chi_1 + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \ln \chi_2} \right)_{p,T} d\chi_2 = 0 \quad (6 - 19)$$

Dado que la suma de las fracciones molares de todos los constituyentes es igual a la unidad, resulta, para este sistema binario

$$d\chi_1 + d\chi_2 = 0$$

o, lo que es lo mismo

$$d\chi_1 = -d\chi_2$$

lo que permite transformar la (6 – 19) en

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln \chi_1} \right)_{p,T} - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \ln \chi_2} \right)_{p,T} = 0 \quad (6 - 20)$$

La ecuación (6 – 20) es otra forma de expresar la ecuación de Gibbs - Duhem.

En la Sección 3 – 13 del Capítulo 3, hemos visto que en un sistema en equilibrio el potencial químico de un constituyente debe tener el mismo valor en todas las fases. Por lo tanto, para todas las fases será válida la expresión

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i \quad (4 - 36)$$

donde f_i es tanto la fugacidad del componente en la fase líquida como en la fase vapor con la que está en equilibrio a la temperatura constante T y μ_i^* es una constante característica de la sustancia. Por lo tanto, para una transformación infinitesimal a temperatura constante,

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (6 - 21)$$

Reemplazando los valores de la (6 –20)

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln \chi_1} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln \chi_2} \right)_{p,T} \quad (6 - 22)$$

La ecuación (6 – 22) se conoce como ecuación de Duhem – Margules. Esta ecuación se basa exclusivamente en consideraciones termodinámicas y es aplicable a cualquier solución líquida de dos componentes con independencia de si la solución es ideal o de si la fase vapor se comporta o no como gas ideal.

Cuando se puede considerar que el vapor se comporta como gas ideal, se recurre a una forma aproximada de la ecuación de Duhem - Margules en la que se reemplazan las fugacidades de los componentes por las respectivas presiones parciales en el vapor. Esta expresión aproximada es

$$\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial \ln \chi_1} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial \ln \chi_2} \right)_{p,T} \quad (6 - 23)$$

6 – 6. Aplicación de la ley de Raoult a los componentes de una solución ideal

La ecuación de Duhem – Margules permite determinar que si la ley de Raoult es aplicable a un componente de una solución binaria es aplicable también al otro. Si, por ejemplo, es válida para el componente 1

$$f_1 = f_1^\nabla \chi_1$$

Siendo f_1^∇ una constante para una presión total y temperatura dadas

$$d \ln f_1 = d \ln \chi_1$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln \chi_1} \right)_{p,T} = 1 \quad (6 - 24)$$

Comparando la (6 - 24) con la (6 - 22) se encuentra

$$\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln \chi_2} \right)_{p,T} = 1 \quad (6 - 25)$$

cuya integración nos lleva a

$$f_2 = f_2^\nabla \chi_2$$

ya que f_2 se hace igual a f_2^∇ cuando la fracción molar χ_2 es igual a la unidad. Por lo tanto

Si la ley de Raoult es aplicable a un constituyente de una solución binaria líquida a cualquier composición, es también aplicable al otro

6 - 7. Equilibrio líquido-vapor en una solución.

Dado un sistema cerrado en el cual se ha disuelto una sustancia volátil no electrolito en un líquido. Manteniendo constante la temperatura del sistema, al cabo de un tiempo se habrá alcanzado el equilibrio entre la fase líquida y la fase vapor.

Si para la fase vapor es aplicable la ley de Raoult, se puede calcular fácilmente su composición en el equilibrio con la fase líquida, ya que la fracción molar de cada constituyente es proporcional a su presión parcial.

Sea χ_{v1} a la fracción molar del solvente en la fase vapor y χ_{v2} a la fracción molar del soluto en la misma fase. Suponiendo que el vapor se comporta como ideal y que es aplicable la ley de Raoult:

$$\frac{\chi_{v1}}{\chi_{v2}} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{\chi_1 p_1^\nabla}{\chi_2 p_2^\nabla} \quad (6-26)$$

donde p_1^∇ es la presión de vapor del solvente puro y p_2^∇ la presión de vapor del soluto puro, ambas a la temperatura de la solución, mientras que p_1 y p_2 son las presiones parciales del solvente y del soluto en la fase vapor.

La presión que ejerce el vapor sobre la fase líquida será $p_1 + p_2$. Representando a esa suma mediante p , se tendrá

$$\begin{aligned} p &= \chi_1 p_1^\nabla + (1 - \chi_1) p_2^\nabla \\ &= p_2^\nabla + \chi_1 (p_1^\nabla - p_2^\nabla) \end{aligned}$$

y

$$p = \frac{p_1^\nabla p_2^\nabla}{p_1^\nabla - \chi_{v1} (p_1^\nabla - p_2^\nabla)} \quad (6-27)$$

expresión que muestra que la presión total que ejerce vapor sobre la fase líquida, no es una función lineal de la fracción molar del solvente en el vapor.

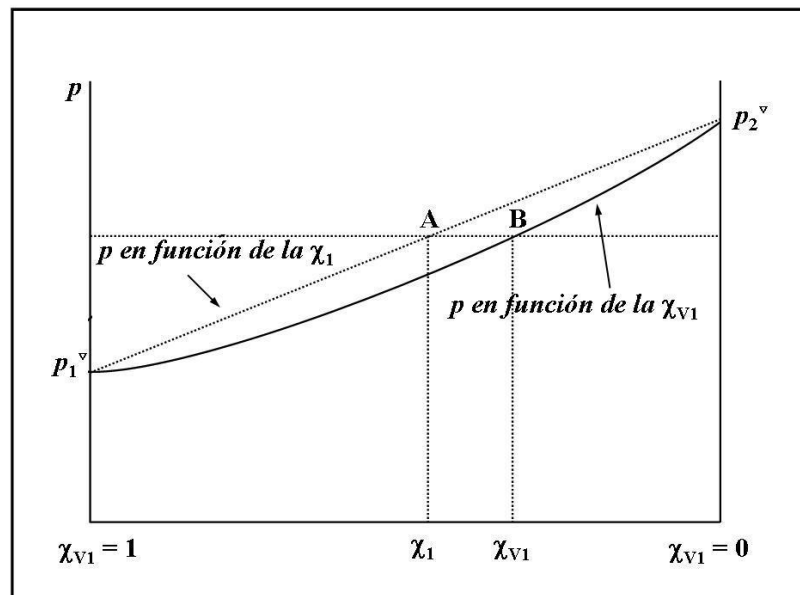


Figura 6 – 1. Curvas de presión de vapor de los componentes de una solución binaria líquida ideal. χ_1 = fracción molar del solvente en la fase líquida; χ_2 fracción molar del solvente en la fase vapor.

La representación gráfica de las expresiones (6 – 27) permite determinar rápidamente la composición de la fase vapor en equilibrio con una fase líquida de composición dada a una determinada temperatura. En el gráfico de la Figura 6 – 1 la recta punteada representa la presión de

vapor de la solución en función de la fracción molar del solvente en la fase líquida y la curva de trazo continuo representa la presión de vapor de la solución en función de la fracción molar del solvente en el vapor. Cuando la presión de vapor de la solución toma un valor p los puntos A y B representan las composiciones del líquido y el vapor, respectivamente, en el equilibrio.

Ejemplo 6.1.

A 30 °C, las presiones de vapor del benceno y del tolueno son 118,2 y 36,7 torr respectivamente. Las sustancias tienen una estructura química tan parecida que las mezclas de ambas son prácticamente ideales, ¿qué composición en peso tiene una solución líquida cuya presión de vapor a 30 °C es de 80,0 torr?

Solución:

Utilizaremos el subíndice 1 para el benceno. La presión de vapor de la mezcla líquida es

$$p = \chi_1 p_1^{\text{V}} + (1 - \chi_1) p_2^{\text{V}} = 118,2 \chi_1 + 36,7(1 - \chi_1) = 80,0$$

de donde se deduce que

$$\chi_1 = 0,53$$

A partir del conocimiento de la fracción molar del benceno, y sabiendo que las masas moleculares relativas del benceno y del tolueno son 78 y 92, se puede calcular el porcentaje en peso del benceno. Si se llama w_1 a este porcentaje

$$\begin{aligned} w_1 &= 100 \chi_1 M_1 / (\chi_1 M_1 + \chi_2 M_2) = \\ &= 0,53 \times 78 / (0,53 \times 78 + 0,47 \times 92) = \\ &= 49 \%. \end{aligned}$$

6 – 8. Variación de la composición de una solución ideal con la temperatura

Al variar la temperatura, se modifican las composiciones de equilibrio de las fases líquida y vapor. Dado que en el equilibrio las fugacidades de cada componente i en ambas fases debe ser la misma, para un cambio infinitesimal en la temperatura producirá una variación df_i en la fugacidad

del componente i en la fase líquida que será igual a la variación df_{vi} de ese mismo componente en la fase vapor. Si

$$df_i = df_{vi}$$

entonces

$$d \ln f_i = d \ln f_{vi}$$

Como al mismo tiempo habrá una transferencia de dn_i moles de la fase líquida a la fase vapor en esta última aumentará en dn_{vi} la masa de ese componente. Alcanzado un nuevo estado de equilibrio, la variación de las fracciones molares se podrá representar

$$d\chi_i = d\chi_{vi}$$

Siendo la fugacidad y la fracción molar funciones de estado se puede escribir

$$\left(\frac{\partial \ln f_{vi}}{\partial T} \right)_{p, \chi_{vi}} dT + \left(\frac{\partial \ln f_{vi}}{\partial \chi_{vi}} \right)_{p, T} d\chi_{vi} = \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{p, \chi_i} dT + \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial \chi_i} \right)_{p, T} d\chi_i \quad (6-28)$$

En la Sección 4 – 5 del Capítulo 4, hemos visto que la variación de la fugacidad de la fase gaseosa con la temperatura, a composición constante, viene dada por

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p = \frac{H^M * - H^M}{RT^2} \quad (4-25)$$

y en la Sección 4 – 6 del mismo Capítulo comentamos que la variación de fugacidad de la fase líquida viene dada por una ecuación similar. Esto nos permite reescribir la (6 – 28)

$$\left(\frac{\partial \ln f_{vi}}{\partial \chi_{vi}} \right)_{p, T} d\chi_{vi} - \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial \chi_i} \right)_{p, T} d\chi_i = \frac{\bar{H}_{vi} - \bar{H}_i}{RT^2} dT \quad (6-29)$$

\bar{H}_{vi} y \bar{H}_i son las entalpías molares parciales del componente i en las respectivas fases.

La ecuación (6 – 29) es aplicable a cualquier sistema líquido – vapor en equilibrio, independientemente de que el vapor o el líquido se comporten idealmente. Si la fase vapor se comporta en forma ideal, la fugacidad de cada componente (y por lo tanto su presión parcial), a una determinada presión y temperatura, es proporcional a su fracción molar y

$$\left(\frac{\partial \ln f_{vi}}{\partial \chi_{vi}} \right)_{p, T} = \frac{1}{\chi_{vi}}$$

Análogamente, a partir de la (6 – 6)

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial \chi_i} \right)_{p,T} = \frac{1}{\chi_i}$$

de modo que, para una solución ideal, la (6 – 29) toma la forma

$$\left(\frac{\partial \ln \chi_{vi} / \chi_i}{\partial T} \right)_p = \frac{\bar{H}_{vi} - \bar{H}_i}{RT^2} = \frac{H_{vi}^M - H_i^M}{RT^2} = \frac{\Delta H_v^M}{RT^2} \quad (6 - 30)$$

Esto ratifica que si la solución es ideal, la entalpía parcial molar de cualquier componente en ella es igual a la entalpía molar del mismo componente al estado puro, ya que al formarse una solución ideal no hay efecto térmico alguno.

6 – 9. Solubilidad de gases en líquidos.

Si una determinada masa gaseosa se disuelve completamente en un líquido, el sistema se vuelve homogéneo, ya que presenta una sola fase. Esto permite considerar a la sustancia disuelta como si fuese un soluto cualquiera. Las propiedades de esa masa gaseosa las indicaremos utilizando el subíndice 2.

Un caso particular de solubilidad de gases en líquidos lo constituye aquel en el que la solución se comporta idealmente, es decir cumple con la ley de Raoult. En este caso

$$f_2 = f_2^\nabla \chi_2 \quad (6 - 31)$$

En la (6 – 31) f_2 y χ_2 representan la fugacidad y la fracción molar del soluto en la solución y f_2^∇ es la fugacidad que tendría la sustancia pura en estado líquido a la misma temperatura y presión exterior. La condición (6 – 31) se verifica experimentalmente para gases poco solubles, ya que en este caso las soluciones saturadas son muy diluidas, y las soluciones muy diluidas cumplen bastante bien con la ley de Raoult. En cambio, las soluciones acuosas de HCl o de NH₃ se apartan notablemente del comportamiento ideal.

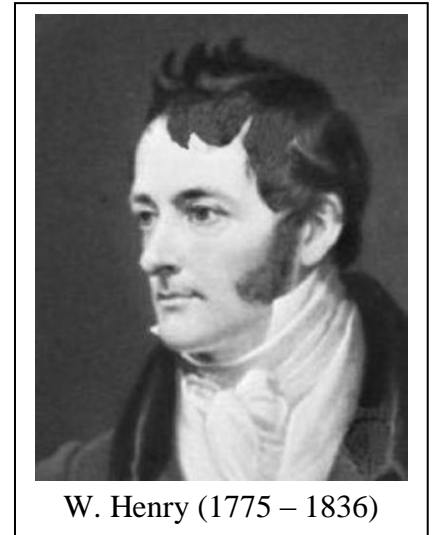
Si las condiciones de presión y temperatura se encuentran por debajo del punto crítico y la presión de vapor es baja, el vapor se puede considerar de comportamiento ideal con lo que pueden reemplazarse las fugacidades por las presiones y

$$p_2 = p_2^\nabla \chi_2 \quad (6 - 32)$$

Que ese sistema se encuentre en equilibrio implica que, a esa presión del vapor p_2 , la fracción molar del soluto es la máxima que admite la solución, en caso contrario, seguiría disolviéndose gas en el líquido y la presión disminuiría. Por lo tanto, χ_2 es la fracción molar del soluto en la solución saturada cuando la presión que ejerce el gas sobre la misma es p_2 .

En 1803 William Henry encontró experimentalmente una relación entre la solubilidad de un gas en un líquido y su presión y la enunció de la manera siguiente:

La solubilidad de un gas en un solvente, a una determinada temperatura, es proporcional a la presión del gas en equilibrio con la solución



Si el gas es poco soluble, la solución saturada del mismo es muy diluida y se puede reemplazar la concentración de la solución saturada por la fracción molar del soluto en la misma. De esta manera, la expresión de la ley de Henry puede escribirse

$$\chi_2 = k p_2 \quad (6 - 33)$$

Si comparamos esta expresión con la (6 – 32) observamos que serían iguales si $k = 1/p^\nabla$. Esto se verifica para pocas soluciones. Estos casos constituyen soluciones ideales de gases en líquidos para las cuales las leyes de Raoult y Henry aplicadas al soluto pueden considerarse idénticas. No obstante en la mayoría de las soluciones de gases en líquidos k es constante aunque no sea igual a $1/p^\nabla$.

Los resultados experimentales muestran que, cuando se disuelve una mezcla de gases, la solubilidad de cada uno de ellos en el líquido, es proporcional a su propia presión parcial en la fase gaseosa en equilibrio con el líquido. Esto significa que la ley de Henry se aplica a cada gas independientemente de la presión que ejerce. Dicho de otra manera, para la mayoría de los gases poco solubles en un líquido, la influencia de la presión exterior es casi despreciable.

6 – 10. Variación de la solubilidad de un gas con la temperatura

Si tanto el gas como la solución se comportan idealmente

$$\left(\frac{\partial \ln \chi_{v2}/\chi_2}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_v^M}{RT^2} \quad (6 - 30)$$

Si la presión de vapor del solvente p_1 es despreciable frente a p_2 y la variación de temperatura se hace a presión constante, resulta evidente que p_2 permanece constante y por lo tanto

χ_2 — de acuerdo con la (6 – 30) — también permanece constante. En este caso la (6 – 30) se transforma en

$$\left(\frac{\partial \ln \chi_2}{\partial T} \right)_{p, p_2} = - \frac{\Delta H_v^M}{RT^2} \quad (6 - 34)$$

donde ΔH_v^M es el calor molar de vaporización del soluto a la temperatura T y a la presión p . Por lo tanto $-\Delta H_v^M$ puede interpretarse como la variación de entalpía que acompaña al proceso de condensación de un mol de gas más la variación de entalpía que acompaña a la disolución de ese mol líquido en el solvente. Pero la (6 – 10) nos dice que si la solución es ideal, no hay efecto térmico que acompañe a la formación de la solución a partir de los componentes

De aquí deducimos que $-\Delta H_v^M$ se puede identificar con el calor molar de disolución del gas.

Si el intervalo térmico no es muy grande, ΔH_v^M se puede considerar constante y la (6 – 34) se integra fácilmente.

Conociendo la solubilidad a una determinada temperatura se puede calcular la solubilidad a otra.

Notemos que, como el calor molar de vaporización de cualquier sustancia es siempre positivo, la solubilidad de un gas en un líquido disminuye con el aumento de temperatura. Esto tiene validez aunque el gas solo cumpla aproximadamente con la ley de Henry.

6 – 11. Ascenso ebulloscópico

Hemos visto que el agregado de un soluto a un solvente provoca un descenso de la presión de vapor de la solución. Una consecuencia directa del descenso de la presión de vapor por un soluto no volátil es que el punto de ebullición de la solución, es decir, la temperatura a la cual la presión de vapor de la misma se hace igual a 1 atm., debe ser mayor que el del solvente puro. Este fenómeno se conoce como *ascenso ebulloscópico*.

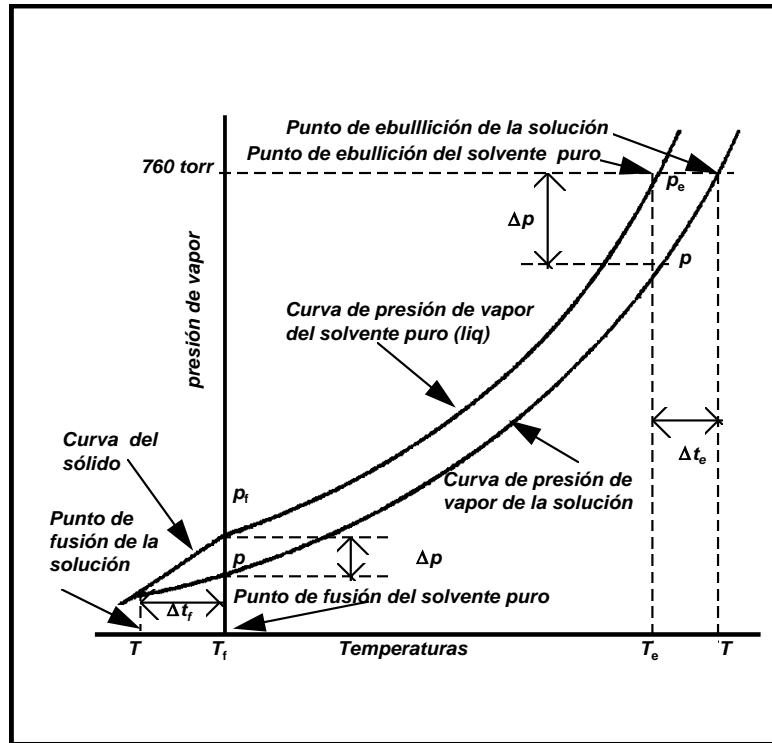


Figura 6 – 2. Curvas de presión de vapor para una sustancia pura y su solución de un soluto no volátil.

En la Figura 6 – 3 se muestra la variación de la presión de vapor del solvente puro y de una solución de dicho solvente con un soluto no volátil. Se aprecia que la curva de la solución está siempre por debajo de la curva correspondiente al solvente, de modo que la temperatura a la cual la presión de vapor de la solución se hace igual a 1 atm. (760 torr) es mayor que el punto de ebullición del solvente puro.

En el caso de que el soluto sea no volátil, la fracción molar del solvente en la fase vapor χ_{V1} es igual a la unidad. Por lo tanto, la ecuación (6 – 30) toma la forma

$$\left(\frac{\partial \ln \chi_1}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta H_v^M}{RT^2} \quad (6 - 35)$$

Recordando que, para la *solución ideal*, χ_1 es igual a p/p_e y dado que la solución es diluida el intervalo térmico es lo suficientemente pequeño lo que permite suponer que ΔH_v^M es constante

$$\ln \frac{p}{p_e} = - \frac{\Delta H_v^M}{R} \left(\frac{T - T_e}{T T_e} \right) \quad (6 - 36)$$

donde $T - T_e$ es el ascenso en el punto de ebullición, ΔT .

Si consideramos que la solución es diluida, T no difiere mucho de T_e y se puede reemplazar $T T_e$ por T_e^2 y expresando $\chi_1 = 1 - \chi_2$,

$$\ln(1 - \chi_2) = -\frac{\Delta H_v^M}{R} \frac{\Delta T}{T_e^2} \quad (6 - 37)$$

Desarrollando $(1 - \chi_2)$ mediante la fórmula de Mac Laurin

$$\ln(1 - \chi_2) = -\chi_2 - \frac{\chi_2^2}{2} - \frac{\chi_2^3}{3} - \frac{\chi_2^4}{4} - \dots$$

y recordando que, para una solución diluida, $\chi_2 \ll 1$, puede aproximarse

$$\ln(1 - \chi_2) \cong -\chi_2$$

Por lo tanto, reemplazando en la (6 - 37)

$$\chi_2 = \frac{\Delta H_v^M}{R} \frac{\Delta T}{T_e^2}$$

y

$$\Delta T = \frac{RT_e^2}{\Delta H_v^M} \chi_2$$

Como el punto de ebullición del solvente y su calor molar de vaporización en ese punto son constantes, podemos escribir

$$\Delta T = k_e \chi_2 \quad (6 - 38)$$

Vemos que, con muy buena aproximación, el ascenso ebulloscópico puede considerarse directamente proporcional a la fracción molar del soluto.

La (6 - 38) suministra un camino para estimar la masa molecular de un soluto no electrolito no volátil. Para ello se determina el ascenso ebulloscópico producido por el agregado de una pequeña masa m_2 de tal soluto a una masa m_1 de solvente. En tal solución diluida la fracción molar del soluto se puede expresar

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1}$$

Como $n_1 = m_1/M_1$ y $n_2 = m_2/M_2$

$$\Delta T = \frac{RT_e^2}{\Delta H_v^M} \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2}$$

Recordando que $\Delta H_v^M/M_1 = L_{2,3}$ es el *calor latente de vaporización*, o sea el calor de vaporización por gramo de sustancia que se vaporiza.

$$\Delta T = \frac{RT_e^2}{L_{2,3}} \frac{m_2}{m_1 M_2}$$

y

$$M_2 = \frac{RT_e^2}{L_{2,3}} \frac{m_2}{m_1 \Delta T} \quad (6 - 39)$$

O sea, si se conoce el calor latente de vaporización del solvente puro y su punto de ebullición, basta medir el ascenso ebulloscópico que produce el agregado de una masa m_2 de soluto no electrolito no volátil a una masa m_1 de solvente para estimar, con muy buena aproximación, la masa molecular relativa de ese soluto mediante la expresión (6 – 39).

De todas las formas de expresar las concentraciones, es conveniente utilizar la *molalidad* (m) para el estudio de las variaciones de presión de vapor en soluciones diluidas. Recordemos que la molalidad viene expresada por el número de moles de soluto disueltos en 1000 g de solvente. Para nuestro caso, la molalidad de la solución viene dada por

$$m = \frac{m_2}{M_2 m_1} \cdot 1000$$

de modo que

$$\Delta T = \frac{RT_e^2}{L_{2,3} 1000} \cdot m \quad (6 - 40)$$

o

$$\Delta T = K_e m$$

donde K_e se llama *constante ebulloscópica* y es una constante característica de cada solvente que depende de su punto de ebullición y de su calor latente de vaporización . La (6 – 40) se puede enunciar

La elevación de la temperatura de ebullición de una solución de un electrolito no volátil que cumple con la ley de Raoult es proporcional a su molalidad.

6 – 12. Descenso crioscópico

Otra consecuencia de que la presión de vapor de una solución es inferior a la del solvente puro es que el punto de solidificación de la solución es más bajo que el punto de solidificación del solvente puro.

Al observar la Figura 6 – 3 notamos que un descenso Δp de la presión de vapor a la temperatura del punto de fusión del solvente puro, provoca un descenso ΔT_f en el punto de fusión de la solución.

Mediante un razonamiento similar al empleado en el párrafo anterior se puede llegar a

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^2}{\Delta H_f^M} \chi_2 \quad (6 - 41)$$

o

$$\Delta T_f = k_f \chi_2 \quad (6 - 42)$$

Mediante un razonamiento similar al del párrafo anterior se llega a

$$\Delta T_f = K_f m \quad (6 - 43)$$

El descenso del punto de fusión de una solución de un electrolito no volátil que cumple con la ley de Raoult es proporcional a su molalidad.

donde la constante de proporcionalidad K_f recibe el nombre de *constante crioscópica* y es una constante característica de cada solvente que depende de su punto de fusión y de su calor latente de fusión.

6 – 13. La presión osmótica

Además de las propiedades de las soluciones que ya hemos considerado existen otras propiedades de las soluciones de gran interés, entre las cuales debemos mencionar la *ósmosis* (del griego, *ὀσμῶσις* : dar un impulso, empujar). Este término se emplea para describir el pasaje espontáneo de solvente a una solución, o de una solución diluida a una más concentrada, cuando ambos líquidos se hallan separados por una membrana adecuada. Una membrana que permite pasar libremente al solvente, por ejemplo agua, pero no a la sustancia disuelta, por ejemplo azúcar se denomina *semipermeable*².

² El fenómeno de la ósmosis se refiere al pasaje de solvente únicamente; si al mismo tiempo se produce un movimiento de soluto en sentido contrario, el fenómeno se denomina difusión

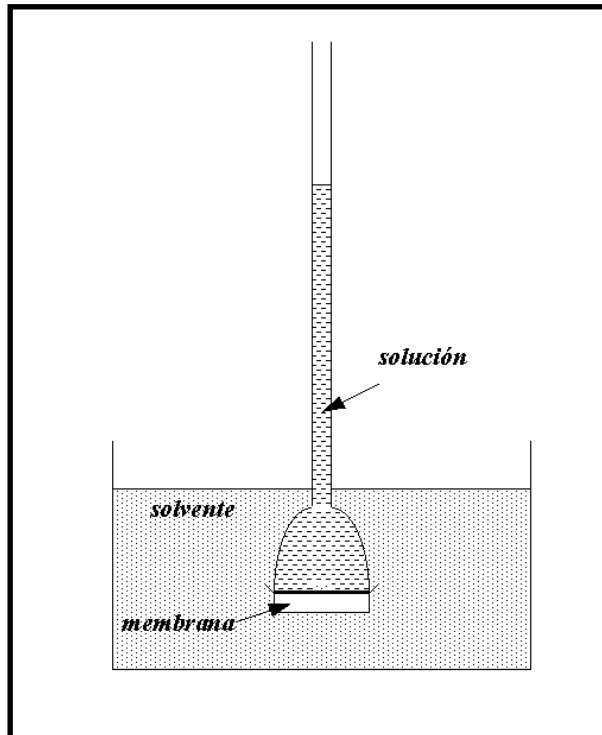


Figura 6 – 4.

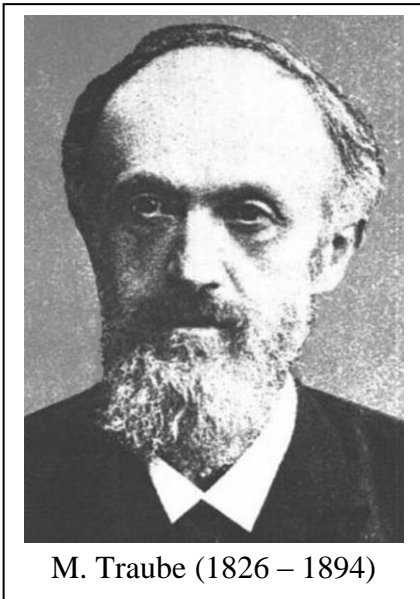
Un ejemplo simple del fenómeno de la ósmosis se obtiene cuando se fija una membrana animal, vejiga por ejemplo, en el extremo de un tubo delgado que termina en forma de embudo (Fig. 6 – 4), que se llena en parte con una solución concentrada de sacarosa (azúcar de caña) y se introduce en un vaso con agua, como se ve en la figura.

El nivel del líquido en el tubo se eleva hasta que la presión hidrostática alcanza a detener el flujo de agua. Como resultado del proceso de ósmosis se desarrolla una presión que contrarresta la tendencia del solvente a pasar a través de la membrana semipermeable hacia la solución. Esta presión se llama presión osmótica de la solución.

La presión osmótica se define como la sobrepresión que debe aplicarse a una solución para impedir el pasaje hacia ella del solvente cuando los dos líquidos están separados por una membrana perfectamente semipermeable.

Alguna vez se supuso que la presión osmótica es una presión producida por la solución, pero esta suposición es errónea. La presión osmótica sólo se pone en evidencia sólo cuando la solución se separa del solvente mediante una membrana semipermeable produciéndose entonces un exceso de presión en la solución. Cuando este exceso de presión alcanza el valor de la presión osmótica, la tendencia del solvente a pasar a la solución es anulada por la tendencia inversa, con lo que se alcanza el llamado equilibrio osmótico.

Los primeros estudios realmente científicos sobre las características de la presión osmótica fueron realizados por fisiólogos alemanes interesados en el estudio de los equilibrios de soluciones salinas a ambos lados de las membranas celulares.



En 1867, el fisiólogo alemán Moritz Traube³ logró producir células artificiales que tenían la misma presión osmótica que las células vivas. Encontró que las membranas que se encuentran en el límite entre dos soluciones, por ejemplo, entre una solución de gelatina y una de ácido tánico, o entre soluciones de cloruro férrico y de ferrocianuro de potasio, son permeables al agua, pero no para muchas sustancias disueltas en el agua como, por ejemplo al ferrocianuro de potasio y al cloruro de bario.

Estas membranas eran muy inestables por lo que, en 1877, Wilhelm Fredrich Philipp Pfeffer⁴ produjo una membrana semipermeable de ferrocianuro de cobre, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, llenando un vaso de barro cocido sin esmaltar con agua para que expulse todo el aire de los poros. Luego introdujo en su interior una solución de sulfato de cobre y colocó el vaso en un baño de solución de ferrocianuro de potasio.

Las dos soluciones difundieron lentamente a través de las paredes de vaso y, donde se encontraron, precipitaron una delgada película de ferrocianuro de cobre. Esta película incrementaba su espesor cuanto más tiempo se permitía que las soluciones estuvieran en contacto.

Pfeffer diseñó un aparato como el que esquematiza la Figura (6 – 5, con el que realizó muchas mediciones cuantitativas de presión osmótica.

Ya en siglo XX, se fueron perfeccionando las técnicas instrumentales y hoy se pueden medir presiones osmóticas con excelente precisión.

Cabe aquí recordar el concepto de *solución isotónica* adquirido en los cursos de Biología.

Las células animales y vegetales contienen soluciones de distintos solutos - sales, azúcares, aminoácidos, proteínas, lípidos, distintos metabolitos, etc. - y están recubiertas por membranas que se son semipermeables respecto de algunos solutos mientras que respecto a otros no lo son. En una célula normal el agua que penetra a través de la membrana origina en el interior de ésta un exceso de presión que “hincha” a la célula “empujando” su contenido contra la pared interior, fenómeno que se conoce con el nombre de "turgencia". Para mantener esta turgencia la célula debe

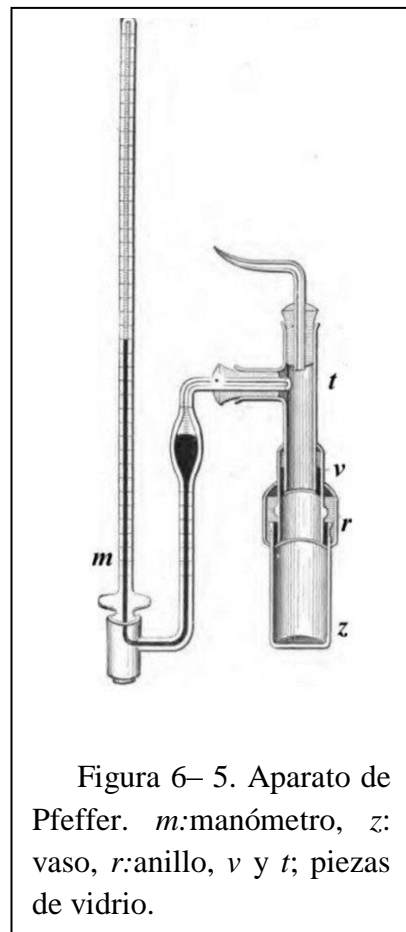


Figura 6– 5. Aparato de Pfeffer. *m*:manómetro, *z*: vaso, *r*:anillo, *v* y *t*; piezas de vidrio.

³ Traube, M. *Arch.f. Anatomic u. Physiologic*, 1867, 87.

⁴ Cf. Pfeffer, W., " *Osmotische Untersuchungen.*" Leipzig : 1877.



W. F. P. Pfeffer (1845 – 1920)

estar sumergida en un líquido que tenga una composición determinada - en cuanto a los solutos en ella disueltos - para que mantenga la misma presión osmótica que en el interior de la célula. Si se sumerge a la célula en una solución de presión osmótica mayor, el agua tenderá a salir de la célula, pasando a través de la membrana. Como consecuencia, el contenido celular se contrae y se separa de la pared; este fenómeno se denomina plasmólisis. Para cada tipo de células se determina experimentalmente la composición y la concentración de solución que neutraliza exactamente este fenómeno. Esta solución tiene entonces la misma presión osmótica que la solución de la célula, y se dice que es *isotónica* (en griego: igual tensión) con ella.

6 – 14. Presión osmótica y concentración

Los resultados obtenidos por Pfeffer midiendo la presión osmótica de soluciones de sacarosa han llegado a tener importancia histórica. En la Tabla de la Figura 6 – 6 se dan algunos datos acerca de la influencia de la concentración sobre la presión osmótica; los valores fueron obtenidos a una temperatura de unos 15 °C. La constancia aproximada de la relación de la presión osmótica Π con la concentración c , indica que a temperatura constante, la presión osmótica de una solución se puede considerar directamente proporcional a su concentración.

Concentración (c) (en % m/m)	presión osmótica Π (en <i>torr</i>)	Π / c
1	535	535
2	1016	508
4	2082	521
6	3075	513

Figura 6 – 6. Presiones osmóticas de soluciones de sacarosa

En la tabla de la Figura 6 – 7 se muestran los resultados del efecto de la temperatura sobre la presión osmótica obtenidos por Pfeffer empleando una solución de sacarosa al 1% (p/p). Se observa que, dentro de los márgenes impuestos por los errores experimentales, la presión osmótica es proporcional a la temperatura absoluta

Temperatura T (K)	Presión osmótica π (torr)	Relación π / T
280, 0	505	1, 80
286, 9	525	1, 83
295, 2	548	1, 85
305, 2	544	1, 79
309, 2	567	1, 83

Figura 6 – 7. Influencia de la temperatura sobre la presión osmótica.

6 – 15. Ecuación de van't Hoff

En 1887, Jacobus Henricus van't Hoff encontró que las medidas de la presión osmótica que Pfeffer obtuvo, mostraban un paralelismo entre las propiedades de las soluciones y las propiedades de los gases. Llamando c es la concentración de una solución, expresada en moles por unidad de volumen de solución, y V al volumen de la solución que contiene un mol — en las mismas unidades — c es igual a $1/V$. Como vimos en la sección anterior, la presión osmótica dividida por la concentración es constante a una temperatura dada; y si bien las unidades de concentración usadas

en la Tabla de la Figura 6 – 6 no son iguales a las que acabamos de definir, los valores son aproximadamente proporcionales, de modo que se puede escribir,

$$\Pi/c = \text{constante}$$

donde Π es la presión osmótica; reemplazando c por $1/V$, resulta que

$$\Pi V = \text{constante} \quad (6 - 44)$$

a temperatura constante. Este resultado es análogo al de la ley de Boyle – Mariotte, que establece que para una transformación isotérmica de una masa gaseosa ideal $p \cdot V = \text{constante}$.

Por otra parte, los valores obtenidos en la tabla de la Figura 6 – 7, nos muestran que, a concentración constante, la presión osmótica es directamente proporcional a la temperatura absoluta

$$\Pi/T = \text{constante} \quad (6 - 45)$$

lo que guarda analogía con la ley de Gay Lussac para transformaciones isométricas de una masa gaseosa.

Combinando las ecuaciones (6 – 44) y (6 – 45) se llega al resultado

$$\Pi V = RT \quad (6 - 46)$$

expresión en la que R es una constante. Introduciendo valores experimentales de la presión osmótica de una solución de concentración conocida a temperatura definida surge el hecho interesante de que la constante R en la ecuación (6 – 46) es casi idéntica a la constante universal de los gases. Se puede observar que la ecuación (6 – 46), denominada ecuación de van't Hoff para la presión osmótica de las soluciones, es análoga a la ecuación de estado de un gas ideal.



J. H. Van't Hoff (1852 – 1911)

Puesto que la concentración c es igual a $1/V$, se suele escribir la ecuación (3-43) en la forma siguiente:

$$\Pi = cRT \quad (6-47)$$

Si se toman los resultados obtenidos por Pfeffer, que se dan en la Tabla de la Figura 6-6, una solución de 1 g de sacarosa en 100 g de agua provoca una presión osmótica de 505 *torr* a 280,0 K. Para que R se exprese en *litro-atm* por grado por mol, — que son las dimensiones generalmente empleadas en los cálculos de presiones osmóticas, — entonces Π se debe expresar en *atm* y c en moles por litro. El volumen de la solución que contiene 1 g de sacarosa es 100,6 ml, y dado que la masa molecular relativa de la sacarosa es 342, resulta que

$$c = 1,0 / 342 \times 1000 / 100,6 = 0,0291 \text{ mol por litro.}$$

La presión osmótica Π es 505/760 *atm*, y la temperatura absoluta es 280 K; entonces

$$\begin{aligned} R &= \Pi / Tc = 505 / 760 \times 1 / (280 \times 0,0291) = \\ &= 0,0816 \text{ litro-atm } K^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Este valor es comparable con el de 0,0820, en las mismas unidades, obtenido para la constante Universal de los gases.

Al igual que en el caso de los gases, las soluciones cumplen con la ecuación de van't Hoff en determinadas condiciones. Ellas son: soluciones diluidas de no electrolitos no volátiles. A medida que aumenta la concentración las soluciones reales se apartan de este comportamiento ideal.

6 – 16. Puntos de ebullición de soluciones ideales de dos componentes volátiles.

El gráfico de la Figura 6-1 muestra las curvas de presión de vapor del solvente en una solución binaria líquida ideal en función de las fracciones molares en las fases líquida y vapor. Ahora consideraremos las representaciones gráficas de las temperaturas de ebullición a una presión dada en función de la fracción molar de uno de los componentes de una solución binaria ideal, por ejemplo: benceno y tolueno.

Para cada composición del líquido, este hierve a la temperatura dada por la curva inferior. La curva superior da la composición del vapor en equilibrio con la fase líquida.

Una solución binaria ideal formada por dos componentes volátiles hierve cuando la suma de las presiones parciales de ambos componentes llega a ser igual a la presión exterior. El diagrama de los puntos de ebullición de las soluciones ideales formadas por dos líquidos puede calcularse siempre que se conozcan las presiones de vapor de ambos líquidos puros en el intervalo térmico que

corresponde a ambos puntos de ebullición. En el gráfico de la Figura 6 – 8 se muestran las curvas correspondientes a los puntos de ebullición de soluciones de benceno-tolueno en todo el intervalo de concentraciones.

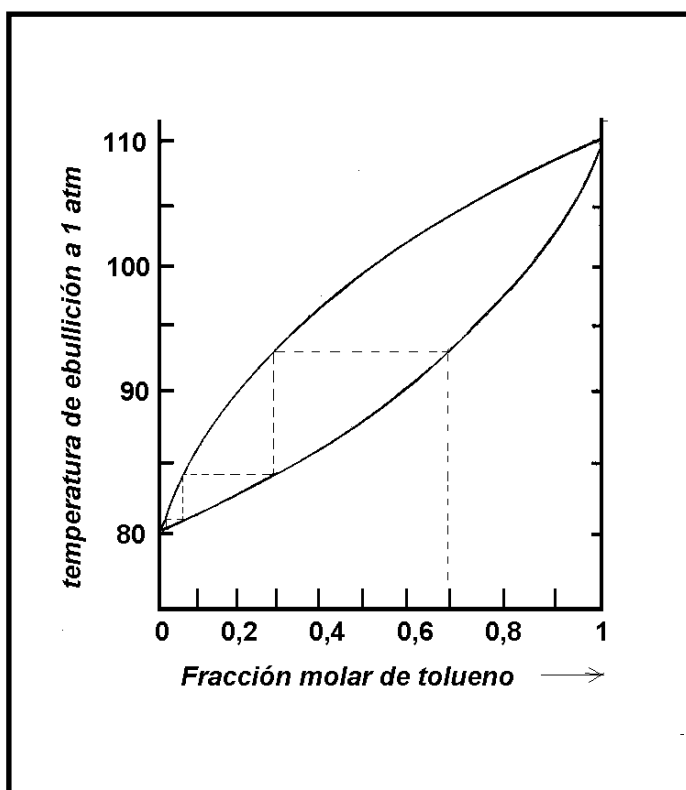


Fig. 6 – 8 Puntos de ebullición de benceno-tolueno; composiciones del líquido y vapor.

Ejemplo 6.2.

Calcular la composición de la fase líquida de una solución de benceno y tolueno que hierve a 90 °C bajo la presión de 1 atm suponiendo que la solución es ideal. Calcular la composición de la fase vapor a esa temperatura. A 90 °C la presión de vapor del benceno es 1363,0 hPa y la del tolueno es 541,0 hPa.

Si la solución es ideal, la presión parcial de cada componente es igual a su presión de vapor a esa temperatura multiplicada por su fracción molar en el líquido. Indiquemos con el subíndice B al benceno y con el subíndice T al tolueno.

$$p_B = p_B^\vee \chi_B$$

$$p_T = p_T^\vee \chi_T = p_T^\vee (1 - \chi_B)$$

En el punto de ebullición, la suma de las presiones parciales debe ser igual a 1 atm.

$$p_B^{\nabla} \chi_B + p_T^{\nabla} (1 - \chi_B) = 1013,25 \text{ hPa}$$

de donde

$$\chi_B = 0,575$$

y

$$\chi_T = 0,425$$

Para la fase vapor, si se comporta como un gas ideal, se debe cumplir que la presión parcial de cada componente sea igual a la presión total por la fracción molar del mismo en esa fase.

$$p_{VB} = \chi_{VB} p$$

y

$$p_{VT} = \chi_{VT} p$$

y como la presión parcial de cada componente es igual a su presión de vapor por la fracción molar en la fase líquida

$$\chi_{VB} p = p_B^{\nabla} \chi_B$$

$$\chi_{VT} p = p_T^{\nabla} \chi_T$$

de donde se obtiene

$$\chi_{VB} = 0,773$$

y

$$\chi_{VT} = 0,227$$

De esta manera, conociendo la dependencia de la presión de vapor de cada sustancia con la temperatura se puede construir un gráfico como el de la Figura 6 – 8, siempre que la solución se comporte como ideal, es decir que cumpla con la ley de Raoult en todo el intervalo de concentraciones y que el vapor se comporte como gas ideal.

Si la solución se aparta del comportamiento ideal, las curvas de puntos de ebullición en función de las composiciones no se pueden calcular a partir de los valores de presión de vapor tabulados, sino que se deben determinar todos los puntos en forma experimental.

6 – 17. Soluciones de electrolitos

Al tratar los sistemas materiales, se suele exponer que los cuerpos presentes en estos sistemas presentan propiedades que se clasifican en *extensivas*, si dependen de la masa – como volumen, energía interna, capacidad calorífica, etc. – e *intensivas* – como densidad, índice de refracción, punto de fusión o de congelación, puntos de ebullición, calor específico, constante dieléctrica, etc. – cuando sus valores son independientes de la masa considerada.

En el caso de las soluciones — y especialmente en las de electrolitos — las propiedades se suelen clasificar de otra manera. Atendiendo a su naturaleza, su aditividad o el número de partículas que las forman, las propiedades de las soluciones se clasifican en tres grandes grupos:

Las propiedades constitutivas son aquellas que dependen exclusivamente de la constitución de las moléculas, o de la naturaleza y disposición de sus átomos, o de la naturaleza de los iones que forman la sustancia. Así, cada sustancia al disolverse en un determinado solvente según su concentración, presenta una rotación óptica específica – para una longitud de onda y a una temperatura dadas – que es característica de la sustancia. Por ejemplo, para los dos ácidos tartáricos ópticamente activos las rotaciones específicas en sus soluciones acuosas estandarizadas son + 11,98° y – 11,98° mientras que la forma “*meso*”, en las mismas condiciones, tiene rotación específica 0.

Las propiedades aditivas son aquellas para las cuales es aplicable la "regla de las mezclas o de aligación" de la Aritmética elemental. Esto es, si las sustancias S_1, S_2, \dots, S_n , que forman la solución tienen valores de una propiedad dada, $\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_n$ y sus títulos en la solución son $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ respectivamente, la regla mencionada da para el valor π , de la misma propiedad de la solución:

$$\pi = \tau_1\pi_1 + \tau_2\pi_2 + \dots + \tau_n\pi_n$$

En las soluciones las propiedades aditivas constituyen una excepción. Así, por ejemplo, la masa de las soluciones es una propiedad aditiva. Otro ejemplo lo constituye la capacidad calorífica siempre que los componentes no interactúen entre sí o se disocien. En la sección 6 – 3 hemos definido “solución ideal” como aquella que se forman con una aditividad exacta de los volúmenes de sus constituyentes y que las soluciones reales se comportan como ideales cuando son diluidas. En las soluciones gaseosas a presiones bajas, se cumple con mayor aproximación la aditividad de los volúmenes, las presiones parciales, y otras propiedades termodinámicas extensivas.

En general, si a concentraciones moderadas fracasa la aditividad, no queda otro recurso que utilizar tablas empíricas de propiedades de soluciones diversas en función de las concentraciones de las mismas.

Las propiedades coligativas (del latín: *colligatus*, reunidos conjuntamente) son aquellas que no dependen tanto de la naturaleza de las sustancias disueltas sino del número de partículas disueltas. Si bien en todos los textos se dan como ejemplos de propiedades coligativas el descenso relativo de la presión de vapor, el ascenso ebulloscópico, el descenso crioscópico y la presión osmótica, no podemos dejar de mencionar el volumen de los gases que se comportan idealmente. En efecto, la

recíproca del principio de Avogadro puede enunciarse: “El mismo número de moléculas de gases distintos, medidos a la misma presión y temperatura, ocupan el mismo volumen”. O sea, el volumen que ocupa un número determinado de moléculas de gas ideal, a una presión y temperatura, es independiente de la naturaleza del gas. Sólo depende del número de moléculas.

6 – 17.1. Electrolitos

El cloruro de hidrógeno al estado de sustancia pura es un gas formado por moléculas en las cuales los átomos están enlazados por uniones covalentes. Sin embargo, la disolución del HCl en agua provoca la formación de iones. Por otra parte, el NaOH es un sólido iónico que en soluciones acuosas se disocia en sus iones.

Se llaman electrolitos a aquellas sustancias que al disolverse en agua, en algunos solventes polares, o en su estado líquido forman iones.

Las soluciones de electrolitos tienen la particularidad de ser conductoras de la corriente eléctrica. En efecto, los iones disueltos en la solución tienen la suficiente libertad de movimiento y al establecerse un campo eléctrico en la misma, los cationes – que tienen carga positiva – migran hacia el electrodo negativo (cátodo) donde captan electrones del mismo y los aniones – que tienen carga eléctrica negativa – migran hacia el electrodo positivo (ánodo) donde se descargan. El saldo neto es una captura de electrones en el cátodo y una descarga de electrones en el ánodo. Esta manera de conducir la corriente ocurre con transporte de materia y este tipo de conductores (las soluciones de electrolitos) se llaman *conductores de segunda especie*.

Los sólidos iónicos, como el NaCl, K₂SO₄, NaNO₃, etc., se caracterizan por no ser conductores pero cuando funden, los iones que lo forman pueden migrar en un campo eléctrico comportándose como conductores de segunda especie.

Las sustancias que al disolverse se ionizan o disocian completamente o casi por completo se llaman electrolitos fuertes.

Son ejemplos de electrolitos fuertes:

Los ácidos fuertes (HCl, HNO₃, HBr, H₂SO₄, HClO₃, etc.)

Las bases fuertes (NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, etc.)

La casi totalidad de las sales (NaCl, KBr, CaSO₄, NaNO₃, etc.)

Aquellas sustancias que al disolverse se ionizan o disocian parcialmente se llaman electrolitos débiles.

Son ejemplos de electrolitos débiles:

Los ácidos débiles ($\text{CH}_3\text{CO.OH}$, H_2SO_3 , HClO , H_3PO_3 , etc.)

Las bases débiles (Al(OH)_3 , NH_4OH , Fe(OH)_3 , etc.)

El agua

Al estudiar el comportamiento de las soluciones de no electrolitos no volátiles encontramos relaciones sencillas que permiten calcular los valores de algunas propiedades coligativas de las mismas: presión de vapor, ascenso ebulloscópico, descenso crioscópico y presión osmótica. Dado que estas propiedades dependen del número de partículas disueltas, si agregamos n_2 moles de soluto a una masa m_1 de solvente nos quedan determinados tanto el número de partículas disueltas como la molalidad de la solución y, a partir de ecuaciones como la

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i \quad (4 - 36)$$

podemos encontrar una expresión del potencial químico del soluto en función de la molalidad (m). Esta expresión es del tipo

$$\mu = \mu^0 + RT \ln m$$

Esta forma de expresión es bastante adecuada para la mayoría de los no electrolitos en soluciones cuyas concentraciones son de hasta $0,1 m$ y para algunas soluciones es apropiada para concentraciones algo mayores.

Al disolver un electrolito, este se disocia dando un cierto número de iones. Es decir se incrementa el número de partículas disueltas, lo que influye en los valores de las propiedades coligativas. En el caso de soluciones diluidas de electrolitos fuertes, el número de partículas (iones) puede calcularse a partir de la ecuación estequiométrica. Pero cuando se trata de soluciones concentradas el grado de disociación — y por lo tanto el número de partículas disueltas — debe estimarse experimentalmente. Además, los iones son partículas con carga eléctrica que sufren distintos tipos de interacciones, atracciones y repulsiones electrostáticas, solvataciones, etc.

Todos estos factores hacen que las soluciones de electrolitos se aparten de comportamientos expresables mediante ecuaciones sencillas aún a concentraciones inferiores a $0.001m$.

El NaCl es un electrolito fuerte y como tal en sus soluciones acuosas se encuentran solamente iones Na^+ y Cl^- . Sobre esta base, en una solución diluida de NaCl la concentración total de iones debería ser el doble que la concentración estequiométrica de la sal, con lo que sus propiedades coligativas deberían mostrar valores exactamente dobles que los calculados para un no electrolito de la misma molalidad. Sin embargo, si se determinan experimentalmente descensos crioscópicos para soluciones diluidas de NaCl y se calculan los valores por mol de NaCl en 1000 g de agua se obtienen los siguientes valores

molalidad de la solución acuosa de NaCl	ΔT_f (calculado para NaCl 1m) en °C
0, 1	3,47
0, 01	3,60
0, 001	3,62
0,0001	3,72

La constante crioscópica para el agua es $1,86 \text{ }^\circ\text{C mol kg}^{-1}$, por lo tanto, de la tabla anterior notamos que sólo cuando la solución es $10^{-4}m$ el descenso crioscópico es el doble de $1,86 \text{ }^\circ\text{C}$, es decir, se encuentra el valor esperado.

Debemos remarcar que como los potenciales químicos son funciones de las actividades y no de las concentraciones molales, se requiere encontrar la relación que vincule actividad con molalidad.

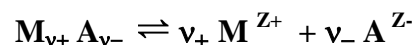
6 – 18. Actividades medias de los electrolitos

Una de las convenciones termodinámicas relativas a las soluciones de electrolitos consiste en elegir un estado estándar para cada especie iónica de manera tal que la razón entre su actividad y su concentración resulte la unidad a dilución infinita bajo la presión de 1 atm y a la temperatura de la solución.

Si bien la concentración de una especie iónica se puede expresar como su fracción molar, su molaridad o su normalidad, estas formas de expresar las concentraciones raramente se usa. En cambio, es común utilizar la *molalidad* como forma de expresar las concentraciones de las especies iónicas y, por lo tanto, la actividad se suele expresar en función de la molalidad. Sobre esta base

La actividad de una especie iónica resulta igual a su molalidad a dilución infinita, bajo la presión de 1 atm y a la temperatura de la solución.

Para el caso general de un electrolito de fórmula $M_{v+} A_{v-}$ que en solución acuosa se ioniza dando un número v_+ de cationes M^{z+} de carga z_+ y v_- aniones A^{z-} de carga z_- que se ioniza según



Los potenciales químicos de cada uno de estos iones vendrá dado por

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+ \quad \text{y} \quad \mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_- \quad (6 - 48)$$

donde μ_+ y μ_- son los potenciales químicos del catión y del anión y a_+ y a_- son las respectivas actividades del catión y del anión en la solución considerada.

Si representamos al soluto con el subíndice 2, el potencial químico del soluto electrolito vendrá dado por la expresión

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad (6-49)$$

donde a_2 es la actividad del soluto $M_{v+} A_{v-}$.

Un electrolito fuerte se considera totalmente dissociado. Esto permite considerar que el potencial químico del electrolito es igual a la suma de los potenciales químicos de los iones que lo constituyen. De modo que

$$\mu_2 = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (6-50)$$

De la misma manera se suele elegir un estado estándar para el electrolito fuerte en su conjunto de manera tal que el potencial químico μ_2^0 del electrolito sea igual a la suma de los potenciales químicos estándar de los iones producto de su disociación

$$\mu_2^0 = v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0 \quad (6-51)$$

sustituyendo en la (6-50) las expresiones de los potenciales químicos de los iones individuales dados por la (6-48) se llega a

$$v_+ RT \ln a_+ + v_- RT \ln a_- = RT \ln a_2 \quad (6-52)$$

y

$$a^{v_+} a^{v_-} = a_2 \quad (6-53)$$

La (6-50) se utiliza frecuentemente para definir la actividad a_{\pm} de un electrolito fuerte en función de las actividades de los iones que se liberan en solución.

Si por la disociación de una unidad de electrolito se forman v_+ cationes y v_- aniones, el número total de iones que se liberan será $v = v_+ + v_-$ y la actividad iónica media del electrolito que se indica a_{\pm} queda definida por

$$a_+^{v_+} a_-^{v_-} = a_{\pm}^v \quad (6-54)$$

que comparada con la (6-53)

$$a_2 = a_{\pm}^v$$

La actividad de cada especie iónica se puede expresar como el producto de la molalidad de esa especie por el respectivo coeficiente de actividad

$$a_+^{v_+} = \gamma_+^{v_+} m_+^{v_+}$$

$$a_-^{v_-} = \gamma_-^{v_-} m_-^{v_-} \quad (6-55)$$

y la actividad media del electrolito se expresa en función de la molalidad iónica media del mismo (m_{\pm})

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (6-56)$$

El coeficiente de actividad iónica media γ_{\pm} del electrolito viene dado por

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}} \quad (6-57)$$

y la molalidad iónica media del electrolito m_{\pm} viene dada por

$$m_{\pm}^{\nu} = m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}} \quad (6-58)$$

Ejemplo 6.3.

Calcular la molalidad iónica media de una solución de ácido sulfúrico 0,5 molal.

Solución:

El ácido sulfúrico se considera un electrolito fuerte y se supone que se ioniza totalmente en agua. Cada molécula de H_2SO_4 libera 2 iones H^+ , — que con el agua formarán H_3O^+ — es decir $\nu_{+} = 2$, y un ion SO_4^{-2} , o sea $\nu_{-} = 1$. Por lo tanto, la molalidad media de los iones H^+ será el doble de la molalidad m de la solución, es decir

$$m_{+} = 2 \times m = 2 \times 0,5 = 1$$

la molalidad iónica media de los iones SO_4^{-2} será igual a la molalidad de la solución

$$m_{-} = 1 \times m = 1 \times 0,5 = 0,5$$

El número total de iones que se forman a partir de una molécula es 3

$$\nu = \nu_{+} + \nu_{-} = 2 + 1 = 3$$

De acuerdo con la (6-58) la molalidad media del H_2SO_4 será

$$m_{\pm}^{\nu} = m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}} = 1^2 \times 0,5 = 0,5$$

y como $\nu = \nu_{+} + \nu_{-} = 3$

$$m_{\pm}^3 = 0,5 \quad \text{y} \quad m_{\pm} = 0,794$$

La actividad de un electrolito se puede determinar a partir de medidas del punto de congelación de sus soluciones. El procedimiento consiste en determinar la actividad del solvente y luego, mediante la ecuación de Gibbs - Duhem, calcular la del soluto. Otro método empleado calcula las actividades de electrolitos a partir de medidas del punto de ebullición de sus soluciones. Existe otro método llamado *isopiézico* basado en la comparación de las presiones de vapor de una solución de un electrolito con una solución de una sustancia de actividad conocida. También se emplean métodos que calculan coeficientes de actividad de electrolitos a partir de medidas de presión osmótica y métodos que determinan actividades a partir de medidas de la F.E.M. de pilas de concentración.

El mayor inconveniente que se presenta en la determinación de las actividades de electrolitos es que los valores obtenidos para una misma solución por distintos métodos suelen no ser coincidentes. Es por ello que el cálculo de las actividades se suele hacer mediante consideraciones atinentes a la naturaleza eléctrica de los electrolitos.

6 – 19. Fuerza iónica de un electrolito

En 1916 Gilbert Newton Lewis introdujo un concepto llamado fuerza iónica de un electrolito en la escala de molalidades o simplemente fuerza iónica que refleja, de alguna manera el efecto que producen los distintos iones presentes en una solución de molalidad estequiométrica conocida.

La fuerza iónica (I) de un electrolito se define por

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \dots + m_n z_n^2) \quad (6 - 59)$$

donde m_i es la concentración molal estequiométrica de la especie iónica i y z es el valor numérico de su carga eléctrica.

Ejemplo 6.4.

La fuerza iónica del NaCl que se disocia dando Na^+ y Cl^-

$$I_{\text{NaCl}(m)} = \frac{1}{2} [(m \times 1^2) + (m \times 1^2)] = m$$

Ejemplo 6.5.

La fuerza iónica del K_2SO_4 que se disocia dando aniones SO_4^{2-} de molalidad estequiométrica m e iones K^+ cuya molalidad estequiométrica es $2m$, es

$$I_{\text{K}_2\text{SO}_4(m)} = \frac{1}{2} [(m \times 2^2) + (2m \times 1^2)] = 3m$$

Ejemplo 6.6.

La fuerza iónica del ZnSO_4 que se disocia dando aniones SO_4^{-2} y cationes Zn^{+2} , es

$$I_{\text{ZnSO}_4(m)} = \frac{1}{2} [(m \times 2^2) + (m \times 2^2)] = 4m$$

6 – 20. Teoría de Debye – Hückel

Para que una solución se comporte idealmente se requiere que no haya ninguna interacción entre las partículas del soluto entre sí o entre las partículas del soluto y las del solvente. Con disoluciones de no electrolitos las fuerzas de interacción son débiles, — del tipo de van der Waals, dipolo – dipolo, etc.,—. En las soluciones diluidas, las moléculas de soluto están estadísticamente alejadas unas de otras y las fuerzas con que interactúan son prácticamente nulas. De allí que las soluciones diluidas de no electrolitos se comporten idealmente. En cambio, en las soluciones de electrolitos las fuerzas de interacción son más fuertes. Así entre los iones y las moléculas de un solvente polar se verifican atracciones ión - dipolo y fuerzas de Coulomb de mayor intensidad entre iones. Esto hace que estas soluciones se desvíen apreciablemente del comportamiento ideal aún a bajas concentraciones.

A principios de la década de 1920 se tenía ya en claro que el comportamiento de las soluciones acuosas de electrolitos no es fácilmente interpretable en términos de equilibrios químicos entre ellos y los iones producto de su disociación. Entre las dificultades que se presentaban podemos mencionar:

- a) los valores de los grados de disociación, encontrados por distintos métodos para una misma solución de un determinado electrolito no concuerdan entre sí.
- b) las “constantes” de equilibrio para un mismo electrolito determinadas a distintas concentraciones tienen valores marcadamente diferentes.
- c) muchos electrolitos que son anhidros al estado sólido liberan iones que se solvatan en soluciones acuosas, forman iones complejos o se asocian en determinadas proporciones.

Si se observan los valores de la tabla de la Sección 6 – 8 se encuentra que el cloruro de sodio, aún estando completamente disociado a concentraciones $0,1m$ o $0,01m$ no cumple con el descenso crioscópico esperado.

Estas y otras consideraciones motivaron que los científicos se abocaran a interpretar las propiedades de las soluciones de electrolitos mediante consideraciones sobre su interacción iónica y no por las leyes del equilibrio químico.



P. J.W. Debye (1884 – 1966)

La teoría que mejor se adaptó a los resultados experimentales obtenidos con soluciones de electrolitos a bajas concentraciones fue desarrollada en 1923 por Petrus Josephus Wilhelmus Debye — conocido en los Estados Unidos, como Peter Debye — y Erich Armand Arthur Joseph Hückel.

La teoría de Debye - Hückel constituye un excelente ejemplo de como se vislumbran las características esenciales de un fenómeno y, a partir de ello, elaborar un modelo cuantitativo cuyas consecuencias observacionales concuerden con los resultados experimentales.

Si bien la solución de un electrolito es eléctricamente neutra, la existencia de partículas con carga eléctrica disueltas en un solvente polar hace que no se distribuyan homogéneamente. Los iones de carga opuesta tienden a atraerse por interacción eléctrica y a separarse por agitación térmica. Si bien no hay un ordenamiento fijo en la solución, puede considerarse que término medio cada ión tendrá en sus proximidades iones de carga opuesta, denominados *contraiones*.

En la teoría de Debye - Hückel se supone que rodeando a cada ión hay un halo de contraiones. Este halo de contraiones tiene una simetría esférica encerrando en su centro al ión considerado que se llama ión central. Ese halo de contraiones recibe el nombre de atmósfera iónica.

Como es más difícil extraer un ión del interior de su atmósfera iónica que de la masa del disolvente neutro, su tendencia a interactuar se reduce, con lo que disminuye su actividad. Al disminuir la actividad a una temperatura dada, disminuye también el potencial químico.

La teoría postula que si toda la desviación de la idealidad se debe a la interacción iónica, se puede suponer que la diferencia en la energía libre que tiene esta solución respecto de una de igual concentración pero sin cargas eléctricas viene medida por el trabajo eléctrico reversible cambiado de signo requerido para cargar dichas partículas en la solución. Es decir, se imagina que se tienen los mismos iones, con la misma distribución pero sin carga eléctrica y que se realiza un trabajo eléctrico reversible para cargarlos.



E.A.A.J. Hückel (1896 – 1980)

Por lo tanto, la determinación del coeficiente de actividad de un electrolito en solución se reduce a encontrar la variación del potencial químico cuando los iones recuperan sus verdaderas cargas manteniendo constantes su distribución promedio.

Esto puede esquematizarse

Estado ideal hipotético sin carga → *estado real* ; $\Delta G_m = \mu_{real} - \mu_{hipot.}$

pero

$$\mu_{hipot.} = \mu^0 + RT \ln m \quad \text{y} \quad \mu_{real} = \mu_{\pm} = \mu^0 + RT \ln \gamma_{\pm} m$$

ya que cuando la solución se comporta idealmente la actividad es igual a la molalidad. En cambio, para la solución real la actividad a_{\pm} es $\gamma_{\pm} m$

Además

$$W' = -\Delta G_m = RT \ln \gamma_{\pm} \quad (6 - 60)$$

El potencial eléctrico en el vacío en un punto a una distancia r de una carga puntual ze^{-} ⁵ es

$$\phi_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze^{-}}{r} \quad (6 - 61)$$

Aquí hay que introducir dos modificaciones: La primera modificación se debe a la presencia del solvente. La permitividad relativa del agua ϵ_{H_2O} es de 78,5, por lo que para una distancia dada el potencial eléctrico se reduce considerablemente respecto del vacío.

$$\phi_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_{H_2O}} \frac{ze^{-}}{r} \quad (6 - 62)$$

La segunda modificación se debe a la presencia de la atmósfera iónica. Supongamos que en las proximidades del ión central colocamos una carga exploradora para medir el potencial eléctrico. Comprobaríamos que el potencial es menor que el esperado por la ecuación (6 - 62) debido a la interacción débil con la atmósfera iónica que tiene carga de signo opuesto y que está *apantallando* al ión central. Para neutralizar el efecto de la atmósfera iónica Debye y Hückel introdujeron un factor de corrección en la (6 - 62) reemplazando $1/r$ por $(1/r) \exp(-r/r_D)$

El parámetro r_D se llama longitud de apantallamiento o longitud de Debye y determina cuánto disminuiría el potencial respecto de su valor si no existiera la atmósfera iónica. Si r_D es muy grande el potencial apantallado es prácticamente igual al potencial puro. En cambio, cuando r_D es pequeño el potencial del ión apantallado es muy inferior al del ión puro, aún para distancias cortas. Incluyendo esta corrección la (6 - 62) toma la forma

$$\phi_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_{H_2O}} \frac{ze^{-}}{r} \exp\left[-\frac{r}{r_D}\right] \quad (6 - 63)$$

⁵ Donde e^{-} es el **valor absoluto** de la carga del electrón. El signo negativo se usa para diferenciar esta expresión de la base de los logaritmos naturales.

Aquí se impone determinar r_D . En electrostática el potencial eléctrico resultante de una distribución de cargas está relacionado con esa distribución mediante la ecuación de Poisson.

$$\nabla^2 \phi_r = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0}$$

$$\nabla^2 \phi_r = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0} \quad (6-64)$$

donde el primer miembro es el operador laplaciano del potencial eléctrico y $\rho(r)$ a la densidad de carga. En el caso de una distribución de cargas simétricamente esférica el potencial depende únicamente del radio y la ecuación de Poisson toma la forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_r}{dr} \right) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0} \quad (6-65)$$

De esta ecuación podría obtenerse el valor de r_D , pero previamente se requiere conocer la densidad de carga $\rho(r)$.

Para determinar el valor de la densidad de carga en un punto dado se requiere otra ecuación. Debye y Hückel propusieron que la densidad de carga en cualquier punto debe ser considerada como resultado de la interacción electrostática entre el ión central y su atmósfera iónica por un lado y la agitación térmica que tiende a desordenar ese sistema por el otro.

La variación de energía asociada al proceso de traer un contraión de carga $z_c e^-$ desde una distancia infinita hasta una distancia r de un ión central de carga ze^- es

$$\Delta E = z_c e^- \phi_r \quad (6-66)$$

donde ϕ_r es el potencial generado por el ión central.

Aquí es cuando Debye y Hückel postularon que los iones que cumplen con la (6-66) a la temperatura T presentan una distribución de Boltzmann. Sea N_r el número de iones por unidad de volumen de la solución para los cuales el potencial es ϕ_r y N_0 el número de iones por unidad de volumen de la solución para los cuales el potencial es cero.

$$\frac{N_r}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (6-67)$$

$k = R/N_A$ es la constante de Boltzmann y N_A es el Número de Avogadro.

Reemplazando la (6-66) en la (6-67)

$$\frac{N_r}{N_0} = e^{-\frac{z_e \phi_r}{kT}} \quad (6-68)$$

La densidad de carga $\rho(r)$ viene medida por el número de iones por unidad volumen. En nuestro caso el número total de iones por unidad de volumen lo podemos expresar como el número de cationes N_+ más el número de aniones N_- presentes en la unidad de volumen. Esto es

$$\rho(r) = N_+ z_+ e^- + N_- z_- e^- \quad (6-69)$$

Si bien se coloca el signo más entre los términos del segundo miembro, debe tenerse presente que z_+ tendrá signo positivo por ser el número de cargas de cada catión y z_- tendrá signo negativo al ser el número de cargas de cada anión.

$$\rho(r) = N_{0+} z_+ e^- \exp\left[-\frac{z_+ e^- \phi_r}{kT}\right] + N_{0-} z_- e^- \exp\left[-\frac{z_- e^- \phi_r}{kT}\right] \quad (6-70)$$

Analicemos el significado de los exponentes de la (6-70). Los numeradores representan la energía debida a las interacciones electrostáticas mientras kT es la energía de cada ión debida a la temperatura T y es esta energía la que tiende a dispersar a los iones unos respecto de los otros. Si kT tiene un valor pequeño respecto de la energía de integración electrostática, predominará esta última y los iones terminarán uniéndose en una estructura cristalina determinada. Como en nuestro caso los iones se mantienen en solución debemos aceptar que kT es mucho mayor que las energías debidas a las interacciones electrostáticas. Aceptar esta hipótesis implica que los exponentes de e son muy pequeños los que nos permite simplificar la (6-70) usando el desarrollo $e^x = 1 + x + \dots$ y escribir

$$\rho(r) = (N_{0+} z_+ + N_{0-} z_-) e^- - (N_{0+} z_+^2 + N_{0-} z_-^2) e^{-(2)} \frac{\phi_r}{kT} + \dots \quad (6-71)$$

donde los puntos suspensivos representan los términos menores que se desprecian.

En las proximidades del ión central hay un número mayor de contraiones. Esta distribución no uniforme es la que origina el potencial eléctrico. En la zona donde el potencial eléctrico es nulo, la distribución de iones es uniforme y como la solución es eléctricamente neutra, el número de cationes con potencial cero multiplicado por la carga de cada catión debe ser igual y de signo contrario al número de aniones con potencial cero multiplicado por la carga del anión y, por lo tanto, el primer término del segundo miembro es cero. En general, no ocurrirá lo mismo si las cargas de los iones se elevan al cuadrado, con lo que la (6-68) se simplifica a

$$\rho(r) = -(N_{0+} z_+^2 + N_{0-} z_-^2) e^{-(2)} \frac{\phi_r}{kT} \quad (6-72)$$

Para simplificar la suma encerrada entre paréntesis, Debye y Hückel recurrieron al concepto de fuerza iónica.

Recordemos que N_{0+} y N_{0-} son, respectivamente, los números de cationes y aniones por unidad de volumen, que están a una distancia considerable del ión central de modo que su potencial se considera cero. De modo que si los dividimos por el número de Avogadro, N_A , obtenemos el número de moles de cada especie iónica por unidad de volumen. Por lo tanto dividiendo y multiplicando la (6 – 72) por N_A y llamando c_+ y c_- a las concentraciones molares de cationes y aniones

$$\rho(r) = -(c_+ z_+^2 + c_- z_-^2) e^{-(2)} \frac{\phi_r N_A}{kT} \quad (6 - 73)$$

Si llamamos ρ_s a la densidad del solvente y despreciamos la pequeña variación de volumen causado por la presencia del electrolito podemos reemplazar las respectivas concentraciones de los iones por sus molalidades estequiométricas. Para ello debemos recordar que la molalidad es el número de moles por kilogramo de disolvente y que la masa de disolvente es $\rho_s V$. Por ello al multiplicar y dividir el paréntesis por ρ_s obtenemos

$$\rho(r) = -\rho_s \left(\frac{c_+}{\rho_s V} z_+^2 + \frac{c_-}{\rho_s V} z_-^2 \right) e^{-(2)} \frac{\phi_r N_A}{kT} = -\rho_s (m_+ z_+^2 + m_- z_-^2) e^{-(2)} \frac{\phi_r N_A}{kT}$$

y multiplicando y dividiendo por 2

$$\rho = -\rho_s 2 \frac{1}{2} (m_+ z_+^2 + m_- z_-^2) e^{-(2)} \frac{\phi_r N_A}{kT} \quad (6 - 74)$$

con lo que podemos introducir la expresión de la fuerza iónica dada por la (6 – 59)

$$\rho(r) = -\rho_s 2 I e^{-(2)} \frac{\phi_r N_A}{kT} \quad (6 - 75)$$

Si multiplicamos y dividimos el segundo miembro por N_A nos queda una expresión en la cual el $N_A^2 e^{-(2)}$ es la constante de Faraday al cuadrado \mathcal{F}^2 y en el denominador $k N_A$ es la constante R . Por lo tanto

$$\rho(r) = -\rho_s 2 I \frac{\mathcal{F}^2}{RT} \phi_r \quad (6 - 76)$$

y haciendo

$$\kappa^2 = \rho_s 2 I \frac{\mathcal{F}^2}{RT} \quad (6 - 77)$$

obtenemos

$$-\rho(r) = \kappa^2 \phi_r \quad (6 - 78)$$

Encontramos así la expresión que nos da la densidad de carga en función del potencial. Ambas magnitudes son proporcionales aunque de signo negativo. Reemplazando este valor en la ecuación de Poisson (6 – 65)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_r}{dr} \right) - \kappa^2 \phi_r = 0$$

si sustituimos $\phi_r = v/r$, la (6 – 78) se reduce a

$$\frac{d^2 v}{dr^2} - \kappa^2 v = 0 \quad (6 - 79)$$

cuya solución es del tipo

$$v = A \exp[-\kappa r] + B \exp[\kappa r] \quad (6 - 80)$$

donde A y B son constantes arbitrarias. Por lo tanto

$$\phi_r = A \frac{\exp[-\kappa r]}{r} + B \frac{\exp[\kappa r]}{r} \quad (6 - 81)$$

La regla de L'Hôpital nos permite encontrar que el segundo término del segundo miembro tiende a infinito cuando $r \rightarrow \infty$. Sin embargo, el potencial debe permanecer finito a medida que $r \rightarrow \infty$. Por lo tanto, este término, si bien es solución matemática, no tiene sentido físico, lo que nos lleva a hacer $B = 0$ y

$$\phi_r = A \frac{\exp[-\kappa r]}{r} \quad (6 - 82)$$

Desarrollando la función exponencial en serie y, dado que el exponente es pequeño, tomando en cuenta sólo los dos primeros términos de la serie

$$\phi_r = A \left(\frac{1 - \kappa r}{r} \right) = \frac{A}{r} - A\kappa \quad (6 - 83)$$

Si en la solución se encontrase únicamente el ión central, la concentración es cero y $\kappa = 0$. En este caso el potencial en un punto cualquiera a una distancia r será el causado por el ión central

$$\phi_r = \frac{1}{4\pi \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{z_+ e^-}{r}$$

pero cuando $\kappa = 0$, la (6 – 83) toma la forma

$$\phi_r = \frac{A}{r}$$

de aquí que podamos encontrar el valor de A

$$A = \frac{z_+ e^-}{4\pi \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6-84)$$

y la (6-84) toma la forma

$$\phi_r = \frac{z_+ e^-}{4\pi \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} r} - \frac{z_+ e^- \kappa}{4\pi \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6-85)$$

Combinando esta ecuación con la (6-63) se puede encontrar el valor de r_D .

Supongamos que todos los iones presentes en la solución están cargados excepto el que va a constituir el ión central positivo. El trabajo para cargar al ión positivo en presencia del resto trayendo la carga desde una distancia a es

$$W' = \int_0^a \phi_a dq \quad (6-86)$$

Pero, como la carga del ión es $z_+ e^-$, $dq = e^- dz_+$. Aplicando la (6-85) para $r = a$, obtenemos

$$W' = \int_0^{z_+} \left(\frac{z_+ e^-}{4\pi \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} a} - \frac{z_+ e^- \kappa}{4\pi \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}} \right) dz_+ = \left(\frac{e^-}{4\pi \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} a} - \frac{e^- \kappa}{4\pi \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \int_0^{z_+} dz_+$$

$$W' = \frac{(z_+ e^-)^2}{8\pi \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} a} - \frac{(z_+ e^-)^2 \kappa}{8\pi \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6-87)$$

En esta ecuación el primer término del segundo miembro representa la energía propia del ión central y el segundo la energía de interacción con los demás iones. Esta es precisamente, la energía de Gibbs extra de un solo ión positivo debido a la presencia de otros iones.

Para un mol de electrolito hemos escrito

$$W'_m = -\Delta G_m = RT \ln \gamma_{\pm} \quad (6-60)$$

para un mol de cationes será

$$W'_{m_+} = -\Delta G_{m_+} = RT \ln \gamma_+ \quad (6-88)$$

y dividiendo por N_A se obtiene para un sólo catión

$$W' = k T \ln \gamma_+ \quad (6 - 89)$$

de modo que

$$kT \ln \gamma_+ = - \frac{(z_+ e^-)^2 \kappa}{8\pi \epsilon_{H_2O}} \quad (6 - 90)$$

si el ión fuera negativo

$$kT \ln \gamma_- = - \frac{(z_- e^-)^2 \kappa}{8\pi \epsilon_{H_2O}} \quad (6 - 91)$$

El coeficiente de actividad iónica media puede calcularse a partir de la ecuación (6 - 57)

$$\gamma_{\pm}^v = \gamma_+^v \gamma_-^v \quad (6 - 57)$$

si tomamos logaritmos

$$v \ln \gamma_{\pm} = v_+ \ln \gamma_+ + v_- \ln \gamma_-$$

y de las ecuaciones (6 - 90) y (6 - 91)

$$v \ln \gamma_{\pm} = - \frac{e^{-(2)} \kappa}{8\pi \epsilon_{H_2O} kT} (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) \quad (6 - 92)$$

Como el electrolito es eléctricamente neutro, se debe cumplir

$$v_+ z_+ + v_- z_- = 0 \quad (6 - 93)$$

$$v_+ z_+ + v_- z_- = 0$$

multiplicando por z_+ :

$$v_+ z_+^2 = -v_- z_- z_+$$

multiplicando por z_- :

$$v_- z_-^2 = -v_+ z_+ z_-$$

Sumando miembro a miembro estas dos últimas igualdades

$$v_+ z_+^2 + v_- z_-^2 = -(v_+ + v_-) z_+ z_- = -v z_+ z_-$$

Reemplazando en la (6 - 92)

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{e^{-(2)} \kappa}{8\pi \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} kT} z_+ z_- = \frac{\mathcal{F}^2 \kappa}{8\pi \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} N_A RT} z_+ z_- \quad (6-94)$$

pasando a logaritmos decimales y reemplazando κ por su valor de la (6-77)

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \frac{1}{(2.303) 8\pi N_A} \left(\frac{\mathcal{F}^2}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} RT} \right)^{3/2} \left(\sum_i m_i z_i^2 \right)^{1/2} z_+ z_- \quad (6-95)$$

Los dos primeros factores del segundo miembro son constantes y el tercero es la raíz cuadrada de la fuerza iónica I . Por lo tanto, para el agua, a 25 °C ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78.54$) y

$$\log \gamma_{\pm} = 0.5092 z_+ z_- I^{1/2} \quad (6-96)$$

Tanto la (6-95) como la (6-96) se conocen como ley límite de Debye – Hückel. Esta ley predice que el logaritmo del coeficiente de actividad iónica media es proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza iónica de la solución. La pendiente de la recta es negativa debido a que el factor de proporcionalidad, el producto de los valores numéricos de las cargas de los iones, es negativo ya que z_- es negativa.

Las predicciones de la ley límite de Debye – Hückel se ajustan muy bien para soluciones diluidas de electrolitos fuertes. Precisamente, el término “ley límite” se aplica por las mismas razones que en el caso de la ecuación del gas ideal.

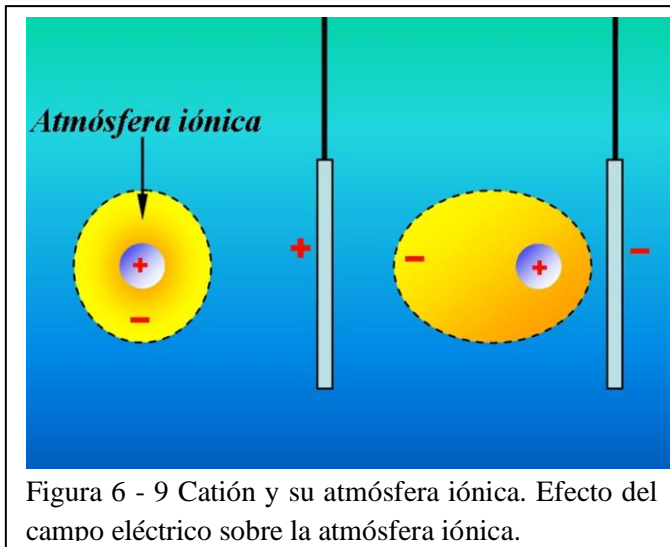
6-21. La ecuación de Onsager

Con posterioridad a los trabajos de Debye y Hückel se realizaron varios intentos por mejorar la teoría del comportamiento de las soluciones de electrolitos. En ellos se tomaron en cuenta factores que la teoría original había aproximado, por ejemplo el tamaño relativo de los iones, la linealización de las expresiones exponenciales, las interacciones ión - dipolo entre los iones y las moléculas de solvente, y se reemplazó la permitividad relativa del solvente por la de la solución. Las ecuaciones que se propusieron reciben el nombre de *ecuaciones ampliadas*. Una de ellas fue propuesta en 1926 por Lars Onsager.

La existencia de una atmósfera iónica que rodea a un ion de carga opuesta es un factor importante que retarda el movimiento de ese ion cuando está forzado a moverse por la acción de un campo eléctrico. Si el ion se encuentra en estado estacionario, las interacciones electrostáticas fuerzan a que la atmósfera iónica se ordene de manera simétrica alrededor de ese ion. Pero si se aplica una diferencia de



L. Onsager (1903 - 1976)



potencial el6ctrico que fuerza al ion a moverse hacia un determinado lado, la atm6sfera i6nica, cuya carga es opuesta a la del ion central, se deforma acumulando carga el6ctrica en el sentido opuesto al del movimiento del ion.

Esta asimetría de la atm6sfera i6nica tiene por efecto arrastrar al ion central en sentido opuesto a su movimiento con el consiguiente retraso de su velocidad. Este efecto se conoce como *efecto de asimetría* y también como *efecto de relajaci6n*. Otro factor que retrasa el movimiento del ion

central en un campo el6ctrico se debe a las mol6culas del solvente que, al ser polares, son arrastradas por la atm6sfera i6nica, mediante una interacci6n ion-dipolo, lo que retrasa a6n m6s la velocidad del ion central. Este factor de retardo, se conoce como *efecto electrofor6tico*. Si bien Debye y H6ckel tomaron en consideraci6n el efecto de asimetría, supusieron que el ion central se desplazaba en lnea recta. En cambio, Lars Onsager consider6 que las interacciones entre la atm6sfera i6nica con las mol6culas del solvente debía inducir peque6os cambios en la direcci6n del movimiento del ion central, cambios que se podían asimilar al movimiento browniano. Por eso, tomando en cuenta las desviaciones aleatorias en su trayectoria y considerándolas como movimiento browniano Onsager propuso para la *fuerza de relajaci6n* la expresi6n:

$$f_r = \frac{e^2 z_i \kappa}{24\pi \epsilon_{H_2O} kT} w V' \quad (6 - 97)$$

En la ecuaci6n (6 - 97), V' es el gradiente de potencial aplicado y w es un n6mero cuya magnitud depende del tipo de electrolito. Así, para un electrolito uni-univalente w es $2 - 2^{1/2} = 0,586$.

En cuanto a la fuerza electrofor6tica, la ecuaci6n propuesta fue

$$f_e = \frac{e z_i \kappa}{6\pi \eta} K_c V' \quad (6 - 98)$$

donde K_c es un coeficiente que depende de la fricci6n del ion central respecto al solvente y η el coeficiente de viscosidad del medio. Incorporando estos dos factores al desarrollo de Debye y H6ckel obtuvo para la conductividad molar, Λ , de una soluci6n de electrolito cuya concentraci6n es c

$$\Lambda = \Lambda_0 - [A + B\Lambda_0] \sqrt{c} \quad (6 - 99)$$

que se conoce como *ecuaci6n de Debye-H6ckel-Onsager*. Λ_0 es la conductividad de la soluci6n que contiene un mol de electrolito a una concentraci6n lo suficientemente baja como para que los iones

no interactúan, mal llamada *conductividad molar a dilución infinita* y A y B son constantes que dependen de la naturaleza del solvente, del electrolito y de la temperatura. Para el caso de un electrolito fuerte mono - monovalente, como el cloruro de potasio, que se disocia completamente en solución dando dos iones monovalentes, la ecuación de Onsager es

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{82,4}{\eta\sqrt{DT}} + \frac{8,2 \times 10^5}{\sqrt[3]{DT}} \Lambda_0 \right] \sqrt{c} \quad (6 - 100)$$

En esta ecuación D es la constante dieléctrica del solvente η su viscosidad y T la temperatura absoluta. c es la concentración en equivalentes gramo por litro o, en este caso, moles por litro.

El primer término del corchete en la ecuación de Onsager se debe al efecto electroforético mientras que el segundo se debe al efecto de asimetría.

Posteriormente al agregado de Onsager se fueron introduciendo más variables para tratar que sea aplicable a soluciones más concentradas Así se tomaron en cuenta factores que la teoría original había aproximado, por ejemplo el tamaño relativo de los iones, la linealización de las expresiones exponenciales, las interacciones ión - dipolo entre los iones y las moléculas de solvente, y se reemplazó la permitividad relativa del solvente por la de la solución.

El problema de todas estas ecuaciones es que no pueden cuantificar las interacciones eléctricas entre los iones que forman la atmósfera iónica.

Un estudio más particularizado de la ley límite de Debye - Hückel , sus ampliaciones y sus aplicaciones para el estudio de la conductividad eléctrica, solubilidad, coeficiente osmótico de las soluciones de electrolitos puede consultarse en Glasstone S. Tratado de Química - Física. 3a. ed. Aguilar. Madrid. 1972.

6 – 22. Fuerza iónica y coeficientes de actividad.

La importancia de la utilización de la fuerza iónica ha sido demostrada por Lewis y Randall quienes han encontrado que, para soluciones diluidas de electrolitos fuertes, aquellos que liberan iones de las mismas cargas – por ejemplo, KCl, NaCl, LiBr, HCl – tienen los mismos coeficientes de actividad en soluciones de la misma fuerza iónica. Algunos de esos coeficientes de actividad iónica media en solución acuosa se muestran en la tabla de la Figura 6 – 9.

Los electrolitos que al disociarse liberan iones con cargas múltiples tienen efectos más pronunciados sobre los coeficientes de actividad de esos iones que los electrolitos que liberan iones con una sola carga.

Molalidad estequiométrica	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
HNO ₃	0,965	0,927	0,902	0,871	0,823	0,785	0,748	0,715	0,720	0,783	0,876
HBr	0,966	0,929	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,790	0,871	1,170	1,670
HCl	0,966	0,928	0,905	0,875	0,830	0,796	0,767	0,757	0,809	1,009	1,316
H ₂ SO ₄	0,820	0,643	0,545	0,455	0,341	0,266	0,210	0,155	0,131	0,125	0,142
NaOH	0,966	0,931	0,899	0,860	0,818	0,766	0,720	0,693	0,679	0,700	0,771
KOH	0,967	0,920	0,900	0,860	0,824	0,798	0,765	0,728	0,756	0,888	1,081
NaCl	0,966	0,929	0,904	0,875	0,825	0,778	0,732	0,679	0,656	0,670	0,719
KCl	0,965	0,927	0,901	0,872	0,815	0,769	0,717	0,650	0,605	0,575	0,573
KI	0,965	0,927	0,905	0,880	0,841	0,776	0,731	0,675	0,646	0,641	0,657
KBr	0,965	0,927	0,903	0,872	0,822	0,771	0,721	0,657	0,617	0,596	0,600
NaBr	0,966	0,934	0,914	0,887	0,844	0,800	0,740	0,695	0,686	0,734	0,826
NaNO ₃	0,966	0,929	0,901	0,871	0,819	0,758	0,702	0,615	0,548	0,481	0,438
ZnCl ₂	0,881	0,789	0,731	0,667	0,628	0,575	0,459	0,394	0,337	0,282	-
CaCl ₂	0,885	0,789	0,732	0,669	0,584	0,531	0,482	0,457	0,509	0,807	1,550
Na ₂ SO ₄	0,887	0,778	0,714	0,641	0,531	0,450	0,360	0,270	0,200	-	-
ZnSO ₄	0,734	0,477	0,387	0,298	0,202	0,148	0,104	0,063	0,044	0,035	0,041
MgSO ₄	0,734	0,478	0,399	0,319	0,220	0,180	0,129	0,088	0,064	0,055	0,064
AlCl ₃	0,853	0,716	0,632	0,541	0,429	0,389	0,353	0,384	0,621	-	-
LaCl ₃	0,853	0,716	0,637	0,552	0,417	0,356	0,298	0,303	0,387	0,954	-
In ₂ (SO ₄) ₃	0,422	0,160	0,111	0,080	0,035	0,025	0,021	0,014	-	-	-
Ce ₂ (SO ₄) ₃	0,421	0,159	0,171	0,112	0,063	0,041	-	-	-	-	-
Ca(NO ₃) ₂	0,880	0,770	0,709	0,637	0,540	0,479	0,380	0,350	-	-	-

Figura 6 – 10. Coeficientes de actividad iónica media de soluciones acuosas a 25 °C

Referencias bibliográficas

Atkins, P.J., De Paula, J., (2007): *Química Física*, Octava edición. Editorial médica panamericana.

Castellan, G. W., (1987) : *Fisicoquímica*, 2ª edición en español, Addison -Wesley Iberoamericana, Wilmington.

Glasstone S., (1972): *Tratado de Química - Física*, 3a. ed, Aguilar, Madrid.

Glasstone, S., (1969) : *Termodinámica para Químicos*, 5ª. Edición, Ed. Aguilar, Madrid.

Laidler, K. J., Meiser, J. H., (1997): *Fisicoquímica*, 1ª edición en español, CECSA, México.

Cuestionario

6 – 1. Enuncie la ley de Raoult

6 – 2. ¿A qué se llama solución ideal?

6 – 3. Demostrar que al formarse una solución ideal no hay efecto térmico alguno.

6 – 4. Sobre la base de la ecuación

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{RT}$$

deducir que las soluciones ideales se forman con una aditividad exacta de los volúmenes de los constituyentes.

6 – 5. ¿Qué forma toma la ecuación de Duhem - Margules si se supone que el vapor de un solvente se comporta como gas ideal?

6 – 6. Demostrar que si la Ley de Raoult es aplicable a un constituyente de una solución binaria líquida a cualquier composición, también es aplicable al otro.

6 – 7. ¿A qué se llama volatilidad de un componente en una solución?

6 – 8. ¿Qué establece la ley de Henry?

6 – 9. Demostrar que la solubilidad de un gas en una solución ideal disminuye con el aumento de la temperatura.

6 – 10. ¿Qué relación existe entre el ascenso ebulloscópico de una solución ideal de soluto no volátil y su concentración?

6 – 11. ¿Qué entiende por presión osmótica?

6 – 12. ¿Qué establece la ecuación de van't Hoff para la presión osmótica? ¿En qué casos es válida?

6 – 13. ¿Qué entiende por propiedades constitutivas, aditivas y coligativas?

6 – 14. Indique si la presión parcial que ejerce un gas en una mezcla gaseosa ideal es una propiedad constitutiva o coligativa. Justifique su respuesta.

6 – 15. ¿Cómo se puede medir la actividad de una especie iónica?

6 – 16. ¿Cómo se define la molalidad iónica media de un electrolito?

6 – 17. ¿Qué determina la longitud de Debye?

6 – 18. ¿Cómo se define la fuerza iónica de un electrolito?

6 – 19. ¿Cuál es la expresión de la ley límite de Debye - Hückel?

Ejercicios y problemas

- 6-1. La presión de vapor del agua a 20 °C es 17,535 *torr*. Al disolver isotérmicamente una cierta masa de glucosa en agua a esa temperatura, la presión de vapor de la solución desciende a 17,290 *torr*. Calcular la fracción molar de la glucosa en esa solución
- 6-2. El descenso relativo de la presión de vapor de una solución de benzaldehído en éter a 15 °C es 0,132. Calcular la fracción molar del éter en la misma.
- 6-3. La presión de vapor del alcohol etílico a 40 °C es 135,3 *torr*. Cuál será la fracción molar de la glicerina en solución alcohólica si dicha solución tiene, a la misma temperatura, una presión de vapor de 133,5 *torr*. Suponer comportamiento ideal.
- 6-4. Utilizando la ecuación de Duhem - Margules demostrar que si la ley de Raoult es aplicable a un componente de una solución binaria es aplicable también al otro.
- 6-5. Las presiones de vapor del benceno y del tolueno, puros, a 30 °C son 118,2 y 36,7 *torr* respectivamente. Las sustancias tienen una estructura química tan parecida que las mezclas de ambas son prácticamente ideales, ¿qué composición en peso tiene una solución líquida cuya presión de vapor a 30°C es de 80,0 *torr*?
- 6-6. La composición del aire, en volumen es 78,06 % de N₂; 21,00 % de O₂ y el resto constituido por gases inertes. Los coeficientes de absorción del N₂ y del O₂ en agua a 20 °C son 0,0150 y 0,0280, respectivamente. Calcular la composición molar de los gases disueltos en agua saturada de aire a 20 °C suponiendo que los gases se comportan idealmente (despreciar la solubilidad de los gases inertes en agua)
- 6-7. La solubilidad del nitrógeno gaseoso puro en agua a 25 °C es de $6,82 \cdot 10^{-4}$ mol / litro. Calcular la concentración del nitrógeno disuelto en el agua en CNPT, sabiendo que la presión parcial de ese gas en el aire es de 0,785 *atm*.
- 6-8. La constante crioscópica del agua es 1,86 °C/m. Esto significa que una solución 1 molal de no electrolito no volátil que se comporte idealmente producirá un descenso en el punto de congelación del agua de 1,86 °C. Calcular la molalidad de una solución acuosa de sacarosa que a 25 °C reduce la presión de vapor del agua de 23,76 *torr* a 22,98 *torr*.
- 6-9. Calcular a qué temperatura solidificará una solución acuosa que contiene 1,7100g de lactosa (C₁₂H₂₂O₁₁) en 3600 g de agua. La lactosa o azúcar de leche es un sólido no electrolito, no volátil cuya masa molar es 342,0 g/mol.

- 6 – 10.** La constante ebulloscópica del agua es $0,52 \text{ }^\circ\text{C}/m$. Esto significa que una solución 1 molal de no electrolito no volátil que se comporte idealmente producirá un aumento en el punto de ebullición del agua de $0,52 \text{ }^\circ\text{C}$. Sobre esta base, calcular a que temperatura hervirá la solución del ejercicio anterior bajo la presión de 1 atm.
- 6 – 11.** La constante crioscópica del ácido acético es $3,90 \text{ }^\circ\text{C}/m$; la del agua $1,86 \text{ }^\circ\text{C}/m$. Calcular cuál es el punto de fusión del ácido acético puro sabiendo que una solución de 0,4 moles de etanol en 780 g de acético tiene un punto de fusión que es $15,0 \text{ }^\circ\text{C}$ mayor que una solución de $0,215 m$ de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) en agua.
- 6 – 12.** La presión osmótica de la sangre es bastante elevada, alrededor de 7,8 atm a $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcular la concentración molar de una solución acuosa de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) que sea isotónica con la sangre.
- 6 – 13.** Una muestra de 7,85 g de un compuesto orgánico 93,75 % de C y 6,25 % de H, se disuelve en 301g de benceno produciendo un descenso crioscópico de $1,05 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcular la masa molar del compuesto y su fórmula molecular sabiendo que la constante crioscópica es $5,12 \text{ }^\circ\text{C}/m$.
- 6 – 14.** Se tiene una solución gaseosa formada por los dos isótopos del helio ^3He y ^4He . Calcular la composición de la mezcla sabiendo que la masa atómica relativa promedio es 4,00261 mientras que las de los constituyentes son 3,01711 y 4,00389.
- 6 – 15.** Calcular la molalidad iónica media de una solución de Na_3PO_4 $0,01 m$.
- 6 – 16.** El radio medio del átomo de hidrógeno en su estado fundamental es $0,529 \times 10^{-10} m$. Calcular el potencial eléctrico generado por el protón en ese radio sabiendo que su carga es $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$.
- 6 – 17.** Calcular la molalidad iónica media y la fuerza iónica de una solución $0,05m$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
- 6 – 18.** Suponiendo aplicable la ley límite de Debye – Hückel calcular el valor de γ_{\pm} en soluciones acuosas $10^{-4} m$ de HCl, CaCl_2 y ZnSO_4 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 6 – 19.** A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ la constante de disociación del ácido acético es $1,75 \times 10^{-5}$. Utilizando la ley límite de Debye – Hückel calcular el grado de disociación en soluciones 0,010; 0,10 y 1,0 molal.
- 6 – 20.** Por extrapolación de las solubilidades experimentales de cloruro de talio (I) en agua a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, en presencia de diversos electrolitos se encuentra un valor límite para m_{\pm} de 0,01422. En presencia de KCl 0,025 molal, la solubilidad del TlCl es 0,00869 molal. Calcular el coeficiente de actividad iónica media del TlCl en esta solución.
- 6 – 21.** Demostrar que la variación de energía libre de una solución al pasar de una concentración molal m de un soluto a otra m' es igual a

$$\Delta G = \nu RT \ln \frac{a'}{a} = \nu RT \ln \frac{\gamma' m'}{\gamma m}$$

donde ν es el número de iones gramo formado por mol de soluto electrolítico disuelto y las a , m , y γ son las actividades, molalidades y coeficientes de actividad respectivamente.

6 – 22. Demostrar que el coeficiente de actividad iónica media deducido de la ecuación de Debye - Hückel se puede escribir de la forma

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{1,824 \times 10^6}{\nu(DT)^{3/2}} \sum \nu_i z_i^2 \sqrt{I}$$

Calcular los valores de A y B de la ecuación de Debye - Hückel, a 25 °C, para el alcohol metílico como disolvente, sabiendo que su constante dieléctrica es 31,5. Indique la expresión para el coeficiente de actividad iónica media del cloruro de zinc en soluciones de ese alcohol moderadamente diluidas en función de la fuerza iónica. la densidad del alcohol metílico a 25 °C es $0,790 \text{ g.cm}^{-3}$

6 – 23. Demostrar que si $\gamma_{1,1}$ es el coeficiente de actividad iónica media de un electrolito univalente y γ es el de otro electrolito con iones de valencia z_+ y z_- a la misma fuerza iónica, la ley límite de Debye - Hückel exige que

$$\mathbf{6 - 24.} \quad \gamma = \gamma_{1,1}^{z_+ z_-}$$

6 – 25. La solubilidad del sulfato de bario en agua a 25 °C es de $9,56 \times 10^{-6} \text{ mol / litro}$. Calcular la solubilidad de esa sal en presencia de (a) cloruro de sodio 0,01 molar suponiendo que la distancia promedio de máxima aproximación de los iones es $3 \times 10^{-10} \text{ m}$.

VII. ELECTROQUÍMICA

7 – 1. Las leyes de la electrólisis de Faraday



M. Faraday (1791 – 1867)

La circulación de una corriente eléctrica a través de una solución de electrolito o de un electrolito fundido, suele provocar distintas transformaciones en ellos. En algunos casos se deposita sobre alguno o ambos electrodos una sustancia simple que se encontraba formando parte del compuesto electrolítico, en otros casos algún elemento presente en el electrolito se libera como sustancia simple gaseosa. Hay casos en que se disuelve el electrodo. También hay casos en que se descompone el solvente.

El conjunto de las transformaciones químicas originadas por la circulación de una corriente eléctrica a través de un electrolito fundido o una solución de electrolito se llama *electrólisis*.

En 1833, Michael Faraday, al estudiar los fenómenos de electrólisis encontró una relación entre la cantidad de electricidad que circula a través de la solución de electrolito y la masa de sustancia que reacciona en los electrodos por efecto de la corriente. Sean w_1, w_2, \dots, w_n las masas que se depositan, liberan, disuelven, etc., por la acción de las respectivas cargas q_1, q_2, \dots, q_n . Experimentalmente, Faraday encontró que

$$\frac{w_1}{q_1} = \frac{w_2}{q_2} = \dots = \frac{w_n}{q_n} = E_{EQ} \quad (7 - 1)$$

La ecuación (7 – 1) constituye la expresión matemática de la llamada “Primera Ley de Faraday” cuyo enunciado es

La masa de sustancia que sufre una transformación química por el paso de una corriente eléctrica a través de un electrolito es proporcional a la cantidad de electricidad que ha circulado.

E_{EQ} recibe el nombre de *equivalente electroquímico* de la especie química que se transforma en el electrodo. Resulta evidente que el equivalente electroquímico de un elemento en un compuesto viene medido por la masa de dicho elemento que se transforma (en el electrodo) por la acción de la unidad de carga. Si bien en el Sistema Internacional se lo expresa en $kg\ C^{-1}$ usualmente se lo expresa en $g\ C^{-1}$.

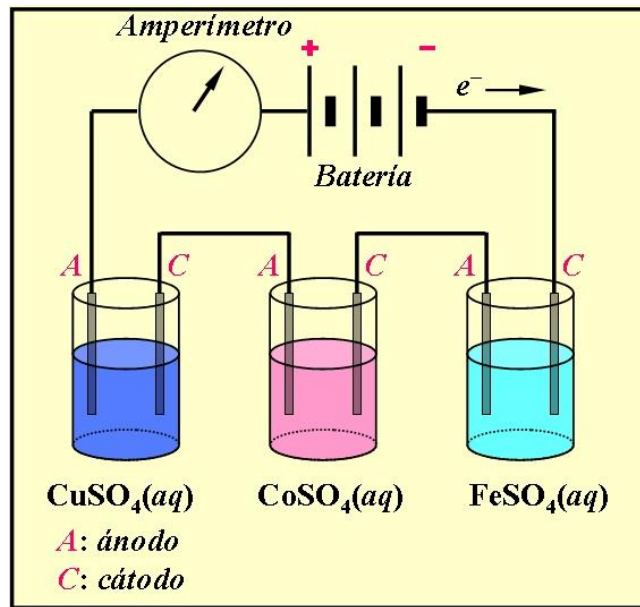


Figura 7 –1. Cubas electrolíticas conectadas en serie.

Posteriormente, Faraday hizo circular una corriente eléctrica a través de varias cubas conectadas en serie, conteniendo cada cuba un electrolito distinto (ver Figura 7 – 1) y encontró que las masas de las distintas especies químicas que reaccionaban en los electrodos por el paso de esa corriente eran proporcionales a sus respectivas masas de combinación, — o equivalentes gramo¹. Es decir, si por el paso de una corriente de q coulombs en la cuba 1 reacciona una masa w_1 de sustancia simple cuyo equivalente gramo en el electrolito es Eq_1 , y en la cuba 2 reacciona una masa w_2 de sustancia simple cuyo equivalente gramo en el electrolito es Eq_2 , ..., y en la cuba n reacciona una masa de sustancia simple w_n cuyo equivalente en el electrolito es Eq_n se verifica

$$\frac{w_1}{Eq_1} = \frac{w_2}{Eq_2} = \dots = \frac{w_n}{Eq_n} = cte. \quad (7 - 2)$$

La (17 - 2) constituye la expresión matemática de la llamada “Segunda Ley de Faraday” cuyo enunciado es:

Las cantidades de sustancias distintas que se depositan, disuelven o liberan por el paso de la misma cantidad de electricidad son proporcionales a sus respectivos pesos equivalentes químicos.

¹ Se define masa de combinación o equivalente gramo de un elemento en un compuesto como la masa de ese elemento que se combina o que sustituye a 8,0g de oxígeno o a 1,0g de hidrógeno en esa sustancia. También se suele llamar “equivalente químico”.

En rigor, las dos leyes de Faraday se pueden compendiar en una sola. En efecto, si aplicamos la primera ley sucesivamente a dos elementos distintos cuando son producidos por dos cargas distintas q' y q'' tendremos

$$w_1 = E_{EQ1} \times q' \quad \text{y} \quad w_2 = E_{EQ2} \times q''$$

y cuando en ambas electrólisis la cantidad de electricidad es la misma $q' = q'' = q$, la segunda ley nos autoriza a escribir

$$w_1 = E_{q1} \times q \quad \text{y} \quad w_2 = E_{q2} \times q$$

de donde

$$\frac{E_{q1}}{E_{EQ1}} = \frac{E_{q2}}{E_{EQ2}} = cte. \quad (7-3)$$

El equivalente gramo de un elemento en un compuesto es una constante característica del elemento en ese compuesto. El equivalente electroquímico de un elemento, también lo es. Por lo tanto, el cociente entre ambos es una constante que tiene el mismo valor cualquiera sea el electrolito, es decir es una constante universal. Esa constante universal se ha determinado con bastante precisión², recibe el nombre de constante de Faraday y se la indica con la letra \mathcal{F} . Su valor es:

$$\mathcal{F} = 9,6485339 \ 9 \times 10^4 \text{ C/Eq} \quad (7-4)$$

Las unidades surgen del hecho que el equivalente gramo se expresa en gramos/equivalente gramo y el equivalente electroquímico se expresa en gramos/coulomb.

Para los cálculos comunes, se suele aproximar el valor de \mathcal{F} a 96500 C/Eq. En electricidad a 96500 coulomb se lo llama *faraday*.

Además de su valor práctico, las leyes de Faraday tienen un significado teórico de gran importancia. Por acción del campo eléctrico los cationes (iones con carga positiva) migran hacia el cátodo donde captan los electrones de la corriente eléctrica, mientras que los aniones (iones con carga negativa) se descargan en el ánodo. Si el proceso catódico o anódico de un equivalente gramo requiere el paso de un faraday de electricidad es razonable suponer que esta cantidad de electricidad representa la carga que lleva un equivalente gramo de cualquier ión. Si el ión tiene valencia z , en un mol de iones habrá z equivalentes gramo y, por lo tanto, su carga total será $z \mathcal{F}$ coulomb. Como en un mol de iones hay el número de Avogadro (N_A) iones, la carga que transporta cada ión será $z \mathcal{F} / N_A$.

² NIST, CODATA 2006. La incertidumbre afecta la octava cifra decimal.

La valencia z es un número entero: 1 para un ión monovalente, 2 para un ión divalente, 3 para un ión trivalente, etc. Esto implica que la carga que transporta cualquier ión es un múltiplo de una unidad de carga eléctrica fundamental cuyo valor es \mathcal{F}/N_A . Mediante un gran número de experimentos independientes se logró identificar esta unidad de carga eléctrica con el valor absoluto de la carga del electrón.

La determinación más precisa del número de Avogadro (en la escala de masas atómicas relativas que establece un valor 12,00000 para el ^{12}C) arroja un valor

$$N_A = 6,02214179 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (7-5)$$

Por lo tanto, el valor absoluto de la carga del electrón es $9,6485339 \times 10^4 / 6,0221417 \times 10^{23} = 1,60217650 \times 10^{-19} \text{ C}$.

7 – 2. Migración de iones. Número de transporte

Si bien los cationes y aniones se neutralizan en cantidades equivalentes en ambos electrodos, estos iones no se mueven con la misma velocidad bajo la acción de la *F.E.M.* aplicada. Esto se debe a que en muchos casos la carga que transporta cada ión es diferente a la que transporta el ión de carga opuesta — como en el caso de ciertas sales fundidas — la corriente es transportada por un sólo tipo de iones.

Consideremos el caso en que el electrolito está disuelto en agua y la carga de los cationes es diferente a los aniones — supongamos que la relación de cargas es 1 a 3. Dado que se deben cumplir las leyes de Faraday, los cationes se deben mover más rápido por acción del campo eléctrico ya que por cada anión que se descarga en el ánodo se deben cargar 3 cationes en el cátodo, de manera de mantener una circulación uniforme de corriente. A partir de este caso — y de cualquier otro que se considere — encontraremos que el número total de iones descargados o cargados en cada electrodo en un intervalo de tiempo, depende de la velocidad que tenga cada especie iónica. O, en forma más general, el número de equivalentes electroquímicos que reaccionan en cada electrodo por la circulación de la corriente eléctrica en la unidad de tiempo es proporcional a la velocidad de la especie iónica que interactúa con cada electrodo. Si llamamos n_- al número de equivalentes electroquímicos del anión que interactúa en el ánodo y n_+ al número de equivalentes electroquímicos del catión que interactúa en el cátodo

$$n_- = k u_- \quad (7-6)$$

y

$$n_+ = k u_+ \quad (7-7)$$

³ NIST, CODATA. 2006. La incertidumbre afecta la octava cifra decimal.

donde u_- es la velocidad del anión y u_+ es la velocidad del catión. Por lo tanto el número total de equivalente electroquímicos n_{total} será

$$n_{total} = k (u_- + u_+) \quad (7-8)$$

De las expresiones anteriores se deduce que la fracción de carga eléctrica que transportan los aniones en la unidad de tiempo será n_-/n_{total} y la fracción de carga eléctrica que transportan los cationes en el mismo intervalo será n_+/n_{total} . Cada fracción de la corriente total que transporta cada especie iónica se llama *número de transporte* y se los representa mediante los símbolos t_- y t_+ . Por lo tanto, el número de transporte del anión será

$$t_- = \frac{u_-}{u_- + u_+} \quad (7-9)$$

y

$$t_+ = \frac{u_+}{u_- + u_+} \quad (7-10)$$

de modo que

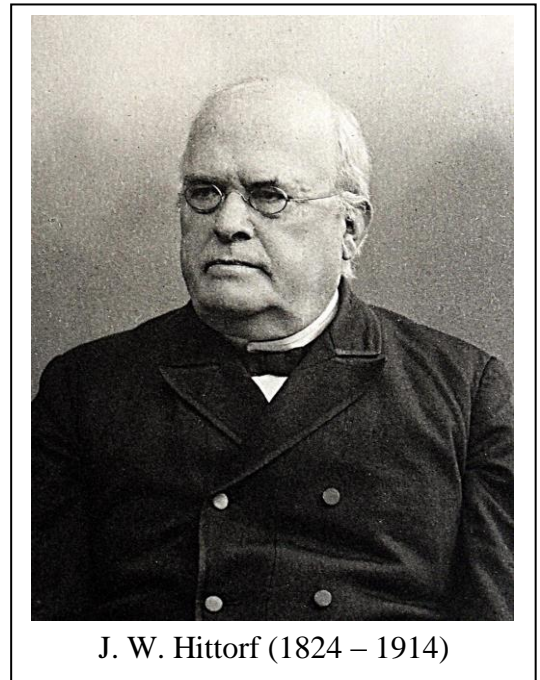
$$t_- + t_+ = 1 \quad (7-11)$$

7 – 3. Medición del número de transporte. Método de Hittorf

En 1853, Johann Wilhelm Hittorf desarrolló un método experimental para medir los números de transporte. El aparato se esquematiza en la Figura 7 – 2 y consta de dos compartimientos, anódico y catódico, separados por un “compartimiento intermedio” que posee dos llaves de paso que permiten, en cualquier momento, detener la migración de los iones y dosar las concentraciones en los 3 compartimientos. En el circuito se intercala un coulombímetro conectado en serie de manera que a través de él circule la misma corriente que a través de la solución de la que se quiere determinar los números de transporte. En el coulombímetro se verifica la reacción



de manera que midiendo la masa de cobre depositada se puede determinar el número total de equivalentes electroquímicos n_{total} . Los números de equivalentes de anión o catión se obtienen midiendo la variación de concentración de la solución en el respectivo compartimiento. Como la suma de ambos números de transporte debe ser la unidad, sólo debería estimarse uno de ellos. Sin



J. W. Hittorf (1824 – 1914)

embargo, la determinación de los dos se hace a fines de comprobación. El aparato se diseña de manera tal de reducir al mínimo la convección y la difusión de manera que los cambios en la concentración en los compartimientos puedan ser atribuidos al transporte iónico y no a factores extraños. También debe evitarse que en el proceso de electrólisis se desprendan gases que puedan agitar la solución.

El aparato se llena con la solución de electrolito en estudio de la cual debe conocerse la concentración en peso. Se introducen los electrodos adecuados y el aparato se conecta en serie con el coulombímetro a una fuente. Se hace circular corriente eléctrica de 0,01 a 0,02 A durante un par de horas, de modo que se produzcan cambios apreciables aunque no demasiado grandes. Entonces

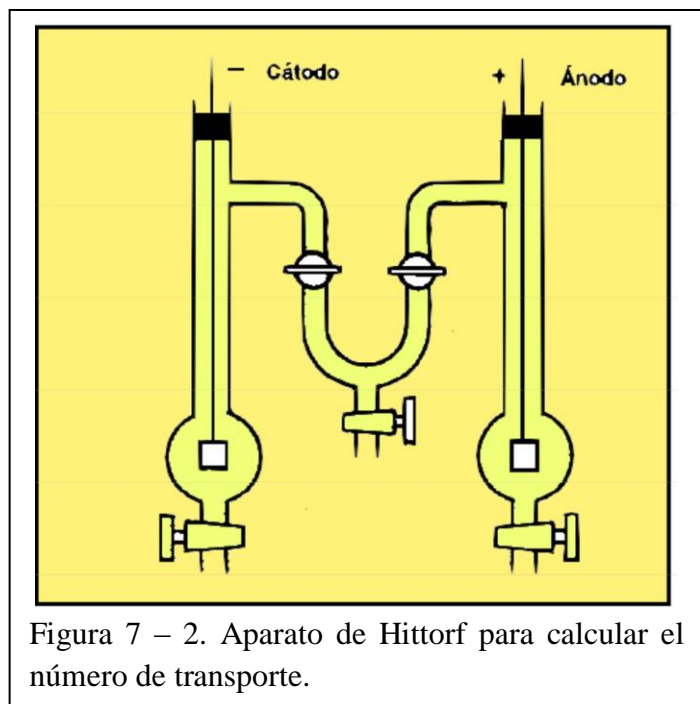


Figura 7 – 2. Aparato de Hittorf para calcular el número de transporte.

se cierran las llaves de paso al tiempo que se interrumpe la corriente y se determina la masa y la concentración de electrolito en cada uno de los compartimientos. Conociendo la concentración inicial se pueden calcular los cambios en el número de moles de electrolito en cada compartimiento. La concentración del “compartimiento intermedio” debe permanecer inalterada después de la electrólisis

Como prueba de que no se ha producido algún efecto de interferencia ya que en régimen estacionario la concentración de electrolito en esa zona debe ser constante.

7 – 4. El método de la frontera móvil

En la práctica, el método de Hittorf presenta muchas dificultades. El desarrollo de un gradiente de concentración por el flujo de corriente provoca una difusión del electrolito de la zona de mayor concentración a la de menor concentración lo que tiene el efecto contrario al que se quiere medir. Debe regularse el lapso de tiempo en que circula la corriente para que los resultados sean apreciables así como también la intensidad de corriente para evitar que se genere una convección en la solución que la vuelva a mezclar. Además, los iones en solución suelen solvatare con lo que en su movimiento transportan moléculas de solvente de un compartimiento a otro.

Debido a los inconvenientes mencionados se emplea el llamado *método de la frontera móvil*. Este método se basa en un estudio de velocidad de movimiento del límite de separación entre dos soluciones iónicas. Si se desea determinar el número de transporte en un electrolito MA — por

ejemplo cloruro de potasio — se usa como “indicador” otro electrolito $M'A$ que tenga un ión común — por ejemplo, cloruro de litio. Además, el ión indicador M' debe tener menor velocidad de migración que M por acción de la misma $F.E.M.$

El aparato se esquematiza en la Figura 7 – 3. Consta de un tubo con dos electrodos fijos en los extremos. La solución más densa se ubica debajo y la menos densa arriba. El sistema está dispuesto de manera de garantizar una frontera nítida entre las dos soluciones, la posición de la misma se detecta gracias a la diferencia en el índice de refracción de las soluciones o, en algunos casos, a la diferencia de color. Supongamos que el límite entre ambas soluciones se encuentra inicialmente en b , y que pasan q coulomb. Al cabo de un cierto tiempo, el límite está en b' , habiendo ascendido una altura h . La cantidad de electricidad transportada por el catión será $t_+ q$ y, el número de equivalentes gramo que migran hacia el cátodo n_{Eq_+} será

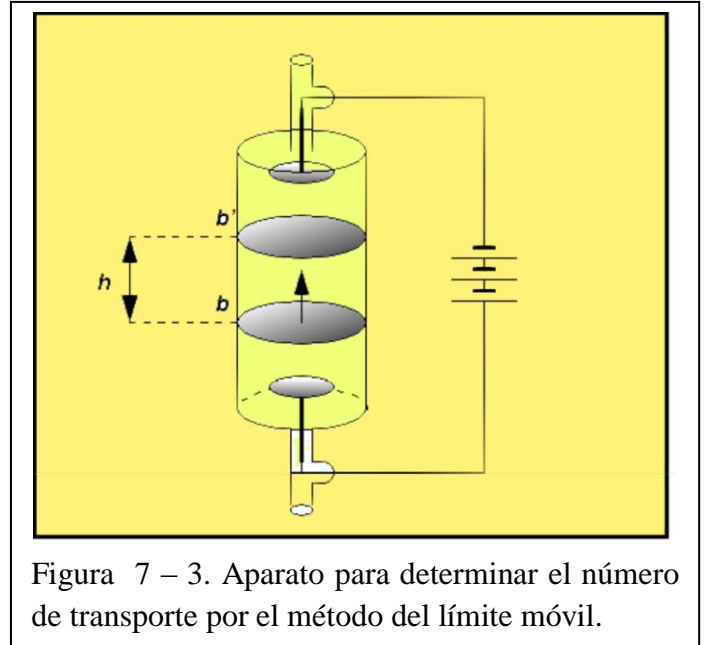


Figura 7 – 3. Aparato para determinar el número de transporte por el método del límite móvil.

$$n_{Eq_+} = t_+ q / \mathcal{F}$$

Sea C a la concentración del electrolito MA (en equivalentes gramo por cm^3) en las vecindades del límite y a al área del tubo a lo largo del cual se mueve el electrolito. El volumen que debe atravesar el electrolito cuando el límite pasa de b a b' , es decir cuando recorre una altura h es $V = ha$ (cm^3).

Por lo tanto

$$C = \frac{n_{Eq_+}}{V}$$

o

$$C = \frac{t_+ q}{\mathcal{F} ah}$$

de donde

$$t_+ = \frac{C \mathcal{F} ah}{q} \quad (7 - 12)$$

Tanto el método de Hittorf como el del límite móvil, determinan el número de transporte de los llamados *constituyentes iónicos* antes que los de los iones mismos. El constituyente iónico fue

definido por Arthur Amos Noyes y Kaufman George Falk como la porción de electrolito formadora de iones, independientemente de la cantidad del mismo existente en forma libre. En el caso de los electrolitos fuertes, los constituyentes iónicos tienen el mismo valor que los iones, ya que en solución están completamente disociados formando iones libres pero existen casos como los electrolitos débiles o sales de algunos elementos de los sub-grupos B de la Clasificación Periódica en los que el constituyente iónico puede incluir tanto iones simples como complejos de coordinación así como moléculas no ionizadas. Así, por ejemplo, en el yoduro de cadmio el constituyente iónico existe como iones CdI^+ , CdI_3^- , CdI_4^{2-} , CdI_2 y Cd^{2+} . El número de transporte que se obtiene experimentalmente resulta de la contribución de todas estas especies y no solamente como del ión Cd^{2+} .

En la Tabla de la Figura 7 – 4, se dan algunos valores de números de transporte de cationes presentes en varios electrolitos a distintas concentraciones y a 25° C. El número de transporte del anión correspondiente puede obtenerse restando de la unidad el número de transporte del catión.

Notemos que los números de transporte varían ligeramente con la concentración del electrolito, lo que es revelador que las velocidades de los iones no son constantes sino que varían con la concentración.

Conc. (N)	HCl	LiCl	NaCl	KCl	KNO ₃	BaCl ₂	K ₂ SO ₄
0,01	0,825	0,329	0,392	0,490	0,508	0,446	0,483
0,02	0,827	0,326	0,390	0,490	0,509	0,437	0,485
0,05	0,829	0,321	0,388	0,490	0,509	0,432	0,487
0,10	0,831	0,317	0,385	0,490	0,510	0,425	0,489
0,20	0,834	0,311	0,382	0,489	0,512	0,416	0,491
0,50	0,838	0,303	0,379	0,488	0,513	0,399	0,492

Tabla 7 – 4. Números de transporte del catión de cada especie en soluciones acuosas a 25° C.

Se encuentra experimentalmente que los números de transporte aumentan con la temperatura tendiendo todos al valor 0,5 cuando la temperatura es lo suficientemente elevada.

7 – 5. Conductancia equivalente

La ley de Ohm es válida tanto para conductores metálicos como para electrolitos. Esta ley establece que el flujo de corriente, que viene medido por la cantidad de carga eléctrica que circula normalmente por unidad de área de superficie y por unidad de tiempo a través de un conductor, es directamente proporcional al gradiente de potencial.

$$\frac{1}{dA} \frac{dq}{d\tau} = \kappa \frac{\partial V}{\partial x} \quad (7 - 13)$$

κ recibe el nombre de *conductancia específica* del medio a través del cual se propaga la corriente eléctrica. Su valor depende de la naturaleza del medio y de la temperatura.

De la ecuación (7 – 13) se encuentra que la intensidad de corriente, i , viene dada por

$$i = \frac{dq}{d\tau} = \kappa \frac{\partial V}{\partial x} dA \quad (7 - 14)$$

En el caso particular de un conductor tenga una *sección uniforme* A , la (7 – 14) se podrá escribir

$$i = \frac{dq}{d\tau} = \kappa A \frac{\partial V}{\partial x}$$

Si, además, no hay variación de temperatura por el paso de la corriente eléctrica, para una longitud dada L , la expresión anterior toma la forma

$$i = \kappa \frac{A}{L} \Delta V$$

o

$$\Delta V = i \times \frac{1}{\kappa} \frac{L}{A}$$

Sólo en el caso de que κA y L sean constantes, la intensidad de corriente es proporcional a la diferencia de potencial. El coeficiente de proporcionalidad se suele escribir

$$\frac{1}{\kappa} \frac{L}{A} = R$$

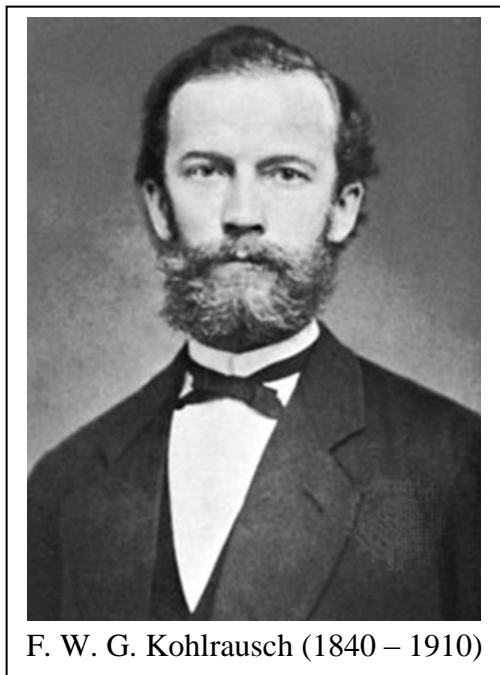
R se llama *resistencia* del conductor. La unidad de resistencia es el *ohm* (Ω). 1Ω puede considerarse como la resistencia que ofrece un conductor de 1 cm de longitud y una sección uniforme de 1 cm^2 al paso de una corriente eléctrica de 1 ampere cuando la diferencia de potencial entre sus extremos es de 1 volt .

$$\Delta V = iR \quad (7 - 15)$$

La recíproca de la conductancia específica se llama *resistividad o resistencia específica* y se la representa mediante la letra ρ . Al igual que la conductancia, ρ depende de la naturaleza del conductor y de la temperatura. Esta se suele expresar en *ohm. cm*.

La recíproca de la unidad de resistencia eléctrica, el ohm, se llama *mho*. Por lo tanto, la unidad de conductancia específica es el *mho. cm⁻¹*.

Para las soluciones de electrolitos, Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch propuso definir la llamada *conductancia equivalente*, que se representa mediante la letra griega lambda mayúscula (Λ)



$$\Lambda = 1000 \frac{\kappa}{c} \quad (7 - 16)$$

en la cual c es la concentración de la solución expresada en equivalentes - gramo por litro. Si llamamos v al volumen de solución que contiene 1 equivalente-gramo de electrolito, v se expresa en $mho. cm^{-1} Eq^{-1}$. Haciendo 1 litro = $1000 cm^3$ resulta que $v = 1000/c$ y

$$\Lambda = v\kappa \quad (7 - 17)$$

La importancia de la conductancia equivalente radica en que es una medida de la capacidad de conducción de todos los iones producidos por un equivalente gramo a una concentración dada.

La conductancia equivalente se mide utilizando un puente de Wheatstone en el que el generador produce corriente alterna de $1000 Hz$ en lugar de corriente continua. Este se hace para evitar las polarizaciones y el desprendimiento de gases a nivel de los electrodos.

En la Tabla de la Figura 7 – 5 se dan algunos valores de conductancia equivalente para varios electrolitos a $25^\circ C$, donde las concentraciones se expresan en equivalentes gramo por litro. De los datos de la tabla se observa que la conductancia equivalente, — que es el poder conductor de los iones contenidos en un equivalente gramo de cualquier electrolito — aumenta invariablemente cuando la concentración disminuye pero tiende a un valor límite cuando la solución se vuelve muy diluida.

Conc. (N)	NaCl	KCl	HCl	AgNO ₃	½ NiSO ₄	½ BaCl ₂
0,0005	124,5	147,8	422,7	131,4	118,7	136,0
0,001	123,7	146,9	421,4	130,5	113,1	134,3
0,005	120,6	143,5	415,8	127,2	93,2	128,0
0,01	118,5	141,3	412,0	124,8	82,7	123,9
0,02	115,8	138,3	407,2	121,4	72,3	119,1
0,05	111,1	133,4	399,1	115,2	59,2	111,5
0,10	106,7	129,0	391,3	109,1	50,8	105,2

Tabla 7 – 5. Conductancias equivalentes a $25^\circ C$ en $mho cm^2$

El valor al cual tiende la conductancia de un electrolito cuando la solución es extremadamente diluida fue llamado por Kohlrausch *conductancia equivalente a dilución infinita*⁴ y se representa mediante el símbolo Λ_0 . Se la obtiene extrapolando las medidas de conductancias equivalentes en función de la raíz cuadrada de la concentración.

En el gráfico de la Figura 7 – 6 se representan las conductividades equivalentes de varios electrolitos en función de la raíz cuadrada de la concentración. Los electrolitos fuertes como el cloruro de sodio o el nitrato de plata muestran pendientes muy suaves, Los electrolitos débiles como el ácido acético muestran pendientes suaves para soluciones concentradas. En cambio, si la solución es muy diluida, la pendiente de la curva es muy pronunciada. Ciertos electrolitos como el NiSO_4 , y, en general sales de elementos de transición, se comportan en forma intermedia. De allí que se los llame electrolitos intermedios.

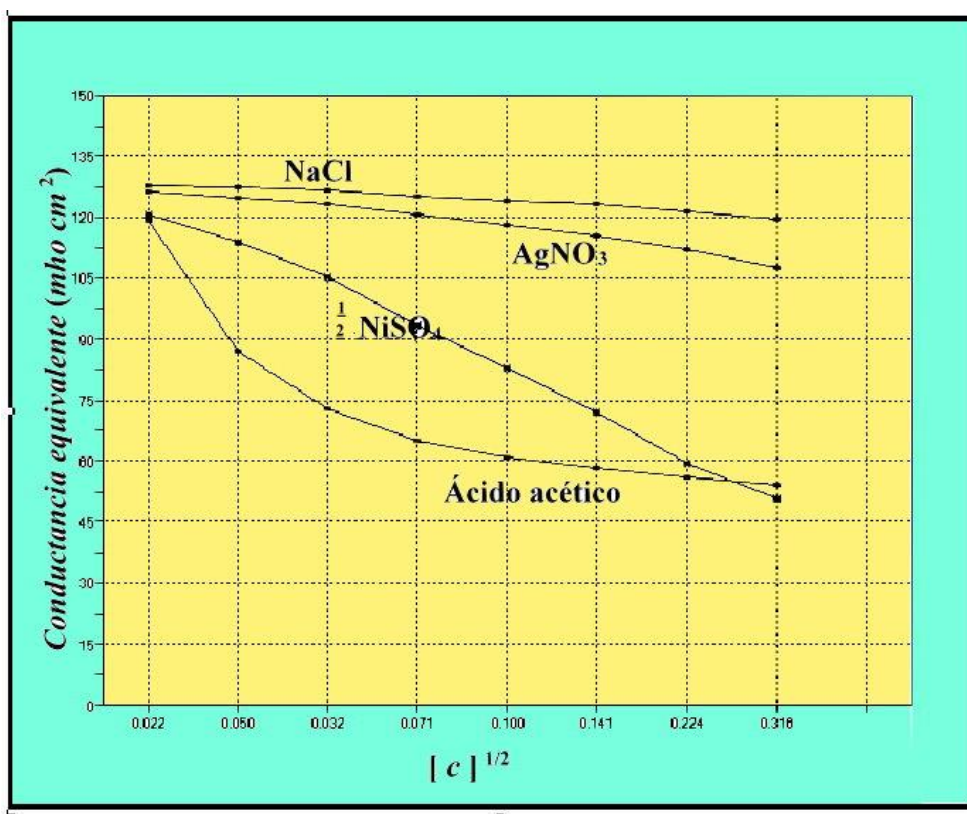


Figura 7 – 6. Conductancias equivalentes de electrolitos fuertes y débiles.

⁴ El nombre no es correcto pues a dilución infinita se tiene solvente puro, es decir, no se puede detectar electrolito.

7 – 6. Teoría de la atracción interiónica

A fines del siglo XIX se suponía que la variación de la conductancia equivalente de un electrolito con la concentración se debía a que el grado de disociación del electrolito varía con la concentración. Sin embargo, hoy en día las evidencias muestran que los electrolitos fuertes, — como los haluros o nitratos de metales alcalinos o alcalinotérreos, — están completamente ionizados en solución acuosa aún a concentraciones moderadas. Por lo tanto, la variación de la conductancia equivalente con la concentración no puede atribuirse a la variación del número de iones que se obtiene a partir de un equivalente gramo de electrolito ya que este es constante o, dicho de otra manera, el grado de disociación es igual a 1.

Hoy en día se supone que la disminución de la conductancia equivalente debe adjudicarse a una disminución de la velocidad de los iones a medida que la concentración se incrementa. La llamada *teoría de la atracción interiónica de la conductancia electrolítica* se apoya en esto último y se aplica a todo tipo de electrolito pero, especialmente, explica el comportamiento de las soluciones de electrolitos fuertes.

La teoría de la atracción interiónica parte de la base de que en solución diluida los iones se encuentran relativamente separados entre sí, de modo que su interacción mutua es prácticamente nula. Pero a medida que la concentración aumenta los iones están estadísticamente más cerca unos de otros y esa aproximación es la que determina la disminución de sus velocidades y, consecuentemente, de la conductancia equivalente de la solución.

Cada ión está rodeado por una atmósfera iónica cuya carga neta es de signo opuesto al del ión central. Al establecerse un campo eléctrico por efecto de una *F.E.M.* tanto el ión central como la atmósfera iónica comienzan a moverse en el campo eléctrico pero en sentido opuesto. Como consecuencia hay una atracción electrostática que retarda el movimiento del ión central.

El efecto de la mayor interacción eléctrica entre un ión central y su atmósfera iónica por efecto de la aplicación de un campo eléctrico se conoce como efecto de asimetría o de relajación.

En las secciones 6 – 20 y 6 – 21, hemos dado una descripción somera de los trabajos de Debye Hückel y Onsager que trataron de establecer una teoría que explique el comportamiento de los iones en solución. Petrus Debye y Hans Falkenhagen predijeron en 1928 que el efecto de asimetría llevaría a una variación de la conductancia de una solución que estaría vinculada a la frecuencia de la corriente alterna que provoca el campo eléctrico. A frecuencias del orden de 10^3 Hz o menores, las oscilaciones del campo eléctrico son lo suficientemente lentas para permitir que la asimetría o distorsión de la atmósfera iónica oscile con las variaciones del campo aplicado. Si se aumenta la frecuencia del alternador, se llega a un valor para el cual la alternancia es demasiado rápida como para producir efecto de asimetría. A partir de esta frecuencia, desaparece el efecto retardador debido a la asimetría de la atmósfera iónica. En consecuencia, la conductancia de la solución será mayor que la que se determina a frecuencias bajas. Este fenómeno se llama *dispersión de la conductancia*. Experimentalmente se comprueba que hasta frecuencias de 10^6 Hz la conductancia es independiente de la frecuencia, pero a frecuencias mayores la conductancia de la solución comienza a aumentar con ella hasta alcanzar un valor límite que indica una completa ausencia del efecto de asimetría.

Cuanto mayor es la concentración de la solución tanto mayor es la frecuencia a la cual comienza a producirse un aumento de la conductancia.

Otro factor que provoca el retardo del movimiento iónico en un campo eléctrico es la tendencia de la *F.E.M.* aplicada a mover la atmósfera iónica con las moléculas de agua asociadas por solvatación en sentido contrario al movimiento del ión central. Esto causa un retardo adicional sobre el movimiento del ión central ya que la atmósfera tiende a arrastrar al ión con ella. Este fenómeno se conoce como *efecto electroforético* por su semejanza con el movimiento de una partícula coloidal en un campo eléctrico.

Ya hemos mencionado que Lars Onsager, utilizando la teoría de Debye y Hückel y agregando los efectos que acabamos de describir pudo encontrar una expresión que cuantifica las magnitudes de esos efectos en función de las propiedades de los iones y del solvente, encontrando su ecuación

$$\Lambda = \Lambda_0 - [A + B\Lambda_0]\sqrt{c} \quad (6 - 99)$$

Para soluciones acuosas de electrolitos fuertes mono-monovalentes a 25° C, $A = 60,20$ y $B = 0,229$. Por lo que la ecuación(6 – 99) toma la forma

$$\Lambda = \Lambda_0 - [60,2 + 0,229\Lambda_0]\sqrt{c} \quad (7 - 18)$$

De modo que, si se representa gráficamente la conductancia equivalente Λ en función de la raíz cuadrada de la concentración, debe obtenerse una recta de pendiente $60,2 + 0,229 \Lambda_0$ y así se obtiene para soluciones diluidas de muchos electrolitos fuertes mono - monovalentes. Para soluciones concentradas aparecen desviaciones debidas a las simplificaciones que utilizó Onsager para la deducción de su ecuación.

7 – 7. Grado de disociación

Para algunos electrolitos, la representación gráfica de Λ en función de la raíz cuadrada de la concentración es aproximadamente lineal pero la pendiente es bastante mayor que la que resulta de la ecuación de Onsager. Dado que la conductancia es menor que el valor teórico parecería que no todos los iones están disponibles para el transporte eléctrico. Es por ello que se introduce el concepto de *grado de disociación* que se indica con la letra α .

El grado de disociación (α) de un electrolito viene dado por la fracción del mismo que está disociada en iones libres capaces de transportar la corriente eléctrica.

Se puede demostrar que la ecuación (7 – 19) toma la forma

$$\Lambda = \alpha [\Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)]\sqrt{\alpha c} \quad (7 - 19)$$

Esta ecuación es particularmente aplicable a electrolitos intermedios y a soluciones con constantes dieléctricas bajas. Siendo A , B y Λ_0 conocidos, la $(7 - 19)$ es despreciable frente a Λ_0 y por lo tanto se suele aproximar la $(7 - 19)$ a

$$\Lambda = \alpha \Lambda_0$$

de donde el grado de disociación para electrolitos débiles estará dado por

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad (7 - 20)$$

El cociente Λ / Λ_0 se suele llamar también relación de conductancia.

7 – 8. Conductancia independiente de los iones

Cuando la solución es lo suficientemente diluida como para que cesen todas las fuerzas de interacción entre los iones se la llama *solución infinitamente diluida*. En ese estado tanto la ionización como la disociación son completas y todos los iones que forman el electrolito están en condiciones de transportar corriente eléctrica. Ya en 1875 Kohlrausch demostró que a dilución infinita cada ión contribuye en forma definida a la conductancia equivalente de la solución de electrolito cualquiera sea la naturaleza del otro ión con el que se encuentre asociado en la misma. Por lo tanto

El valor de la conductancia equivalente de cualquier electrolito a dilución infinita viene dado por la suma de dos factores independientes cada uno de los cuales es característico de la especie iónica

En símbolos

$$\Lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_- \quad (7 - 21)$$

λ_+ y λ_- son las *conductancias iónicas a dilución infinita* del catión y del anión y solo dependen de su naturaleza y de la temperatura.

Si la conductancia equivalente a dilución infinita es igual a la suma de las conductancias iónicas a dilución infinita, la conductancia iónica debe ser proporcional a la velocidad iónica y

$$\lambda_+ = k u_+ \quad \text{y} \quad \lambda_- = k u_-$$

y

$$\Lambda_0 = k (u_+ + u_-)$$

De aquí resulta que

$$\frac{\lambda_+}{\Lambda_0} = \frac{u_+}{u_- + u_+} = t_+ \quad \text{y} \quad \frac{\lambda_-}{\Lambda_0} = \frac{u_-}{u_- + u_+} = t_- \quad (7-22)$$

En la Tabla de la Figura 7 se dan algunos valores de conductancias iónicas a dilución infinita a 25° C.

Los valores de conductancias iónicas a dilución infinitas encuentran un gran número de aplicaciones. Así, por ejemplo, ya en 1894 Kohlrausch obtuvo el valor numérico del producto iónico del agua a partir de medidas de conductividades encontrando que a 25° C, $K_w = 1,01 \times 10^{-15}$. El valor aceptado hoy en día es $1,008 \times 10^{-14}$.

Catión	λ_+ (mho cm ²)	Anión	λ_- (mho cm ²)
H ⁺	349,81	HO ⁻	198,6
Rb ⁺	77,81	F ⁻	55,40
K ⁺	73,50	Br ⁻	78,14
NH ₄ ⁺	73,55	I ⁻	76,84
Ag ⁺	61,90	Cl ⁻	76,35
Na ⁺	50,10	NO ₃ ⁻	71,46
Li ⁺	38,68	ClO ₄ ⁻	67,36
½ Ba ²⁺	63,63	HCO ₃ ⁻	44,50
½ Mg ²⁺	53,05	½ SO ₄ ²⁻	80,02

Figura 7 – 7. Conductancias iónicas a dilución infinita a 25 °C .

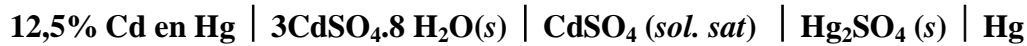
También se utilizan medidas de conductancia para determinar la solubilidad de sales poco solubles y en Química Analítica para la valoración de la concentración de soluciones.

7 – 9. F.E.M. y su medición

En las mediciones de *F.E.M.* suele utilizarse una pila de referencia llamada pila patrón. La pila patrón que se utiliza con mayor frecuencia es una variante de la pila de Weston cuyas principales ventajas son que su *F.E.M.* permanece constante durante mucho tiempo y que su coeficiente térmico es muy bajo.

El electrodo “negativo” de una pila de Weston consiste en una solución saturada de sulfato de cadmio $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ que contiene un 12,5 % de amalgama de cadmio mientras que el electrodo “positivo” es mercurio, cubierto con sulfato mercurioso sólido (Hg_2SO_4) en la misma solución.

Convencionalmente las características de una pila galvánica se expresan de la siguiente manera: las fases o soluciones de diferentes composiciones concentraciones en contacto se separan mediante líneas verticales. Deben indicarse las concentraciones de las soluciones pues estas afectan la *F.E.M.* En nuestro caso, la pila de Weston se representa



La Figura 7 – 8 esquematiza una pila de Weston. Las conexiones a la amalgama de cadmio y al electrodo de mercurio son de platino. Su *F.E.M.* es de 1,018636 *volt* absolutos a 0° C y varía unos 4×10^{-8} por cada grado de aumento de temperatura.

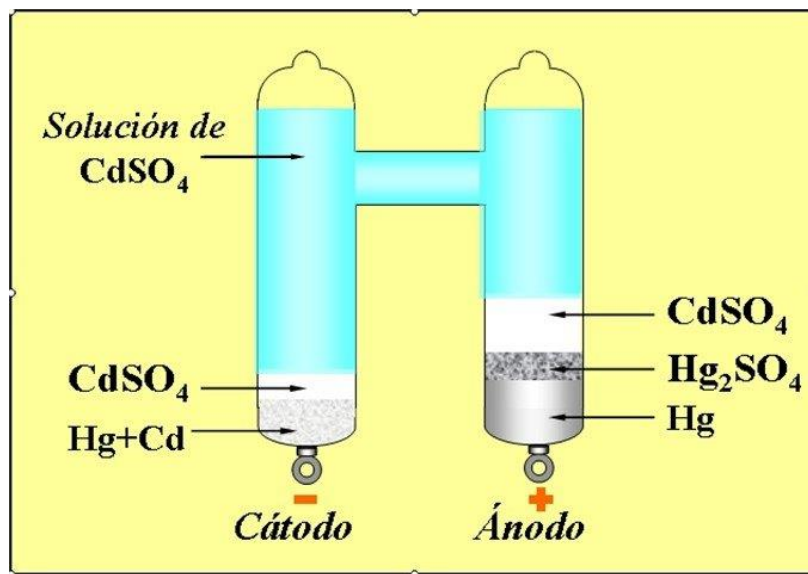


Figura 7 – 8. Esquema de la pila Weston

7 – 10. Pilas químicas y de concentración

Cuando una pila galvánica funciona genera energía. En muchos casos, la energía proviene de transformaciones químicas que se producen en los electrodos. Las pilas que suministran energía debido a transformaciones químicas en sus electrodos se llaman pilas químicas. En otros casos, la energía suministrada se debe a una variación en la concentración de una solución. Tales pilas se llaman pilas de concentración.

7 – 11. Pilas reversibles

Si el proceso que ocurre en una pila es reversible, la energía involucrada puede interpretarse en función de sus propiedades termodinámicas.

Las pilas en las cuales el proceso de generación de energía es reversible se llaman *pilas reversibles*. Para que una pila reversible tenga ese carácter se requiere que al ser conectada a una fuente externa de la misma *F.E.M.* no experimente cambio físico o químico alguno. Al disminuir la *F.E.M.* externa en un infinitésimo debe producirse en la pila un cambio proporcional a la carga que circuló y al aumentar la *F.E.M.* en un infinitésimo debe producirse el cambio inverso.

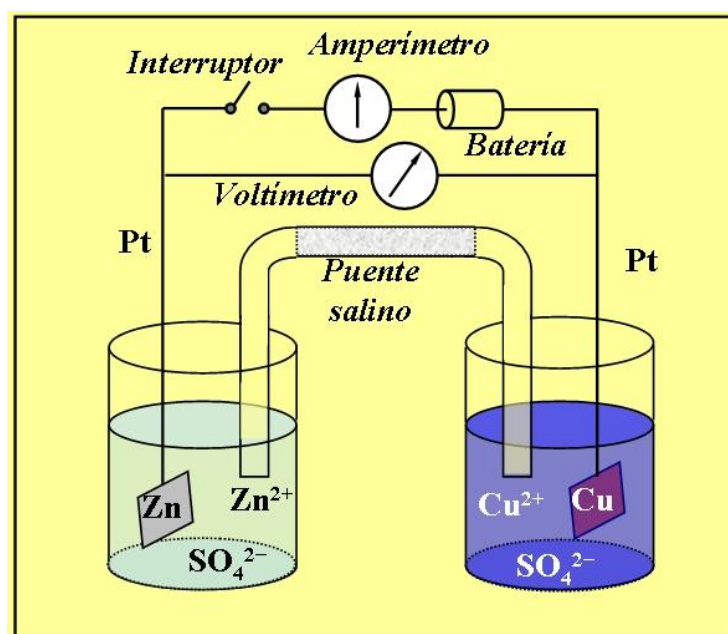


Figura 7 – 9. Esquema de la pila Daniell

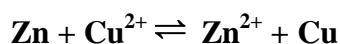
Entre las llamadas pilas reversibles se encuentra la pila de Daniell. Esta consiste en un electrodo de cinc sumergido en una solución acuosa de sulfato de cinc y un electrodo de cobre sumergido en una solución acuosa de sulfato de cobre. Ambas soluciones están vinculadas por un puente salino que permite el pasaje de corriente pero no de los iones Zn^{2+} o Cu^{2+} y las conexiones a los electrodos son de platino. La pila se esquematiza en la Figura 7 – 9.

Los contactos en la pila de Daniell se representan



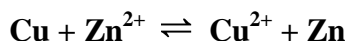
donde la doble barra vertical representa el puente salino.

Si se cierra el circuito por una *F.E.M.* apenas menor que la de la pila, la reacción química que se produce en ella es



es decir, el cinc del electrodo de cinc se disuelve para formar iones Zn^{2+} mientras que los iones Cu^{2+} se descargan y depositan en forma de Cu metálico sobre el otro electrodo.

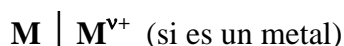
Si, en cambio, se cierra el circuito por una F.E.M. ligeramente mayor que la de la pila, se produce el proceso inverso. El electrodo de cobre se disuelve mientras que se deposita cinc metálico en el electrodo de cinc.



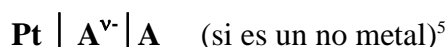
Los electrodos de una pila reversible son electrodos reversibles. Se conocen tres tipos de electrodos reversibles:

a) *Metal o no metal en contacto una solución de sus propios iones.* Por ejemplo, cinc en solución de sulfato de cinc, cobre en solución de sulfato de cobre, cloro en solución de cloruro de sodio, etc.

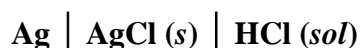
Estos electrodos se representan por



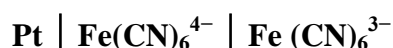
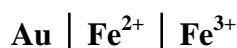
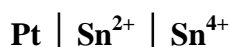
o



b) *Metal y una sal poco soluble de su catión en contacto con una sal soluble del mismo anión,* como por ejemplo:



c) *Metal inatacable sumergido en una solución que contiene tanto la forma oxidada como la forma reducida de un sistema redox.* Por ejemplo:



El metal inatacable actúa como conductor para hacer contacto con la solución. Los estados oxidados y reducidos pueden inclusive no ser iónicos, por ejemplo, el electrodo de quinona | hidroquinona.

⁵ Dado que los no metales, excepto el grafito no son conductores de la electricidad se usa como complemento del electrodo un metal inerte, generalmente platino.

Los electrodos de esta clase se suelen llamar electrodos de óxido – reducción y la reacción que en ellos ocurre depende del sentido de la corriente.

Debemos remarcar que:

Dos electrodos reversibles de cualquier clase constituyen una pila reversible.

En todo electrodo reversible se incluye un estado oxidado y un estado reducido en su sentido más amplio.



Como una pila reversible está formada por dos electrodos reversibles sólo se establecerá una circulación de corriente si a través del circuito externo se produce una oxidación en un electrodo y una reducción en el otro.

Es común el uso de la siguiente convención:

La F.E.M. de una pila es positiva cuando la oxidación se produce en el electrodo que se representa a la izquierda de su esquema y negativo cuando la oxidación se produce en el electrodo que se representa a la derecha de su esquema.

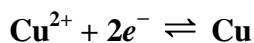
Así, por ejemplo, la pila de Daniell



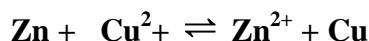
tiene una *F.E.M.* de 1,10 *volt* y, por la convención anterior, su signo es positivo. Esto significa que cuando la pila funciona, se produce una oxidación en el electrodo de la izquierda



y una reducción en el electrodo de la derecha



Los electrones liberados en el proceso de oxidación se desplazan a través del circuito externo de conexión y son los que se utilizan para la reducción de los cationes Cu^{2+} . De modo que el proceso completo es



7 – 12. Variaciones de energía libre en pilas reversibles

Cuando una pila reversible opera isotérmica e isobáricamente, el trabajo eléctrico — que es trabajo útil — mide la variación de la energía libre del sistema (cambiada de signo). El trabajo eléctrico, a su vez, viene dado por el producto la *F.E.M.* por la carga eléctrica que circula.

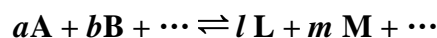
Si la *F.E.M.* de una pila es E volt y la transformación que se produce corresponde al pasaje de n faraday es decir $n\mathcal{F}$ coulomb, el trabajo eléctrico es $n\mathcal{F}E$ y, por lo tanto, la variación de energía libre que acompaña al proceso es

$$\Delta G = -n\mathcal{F}E \quad (7-23)$$

Para que la reacción ocurra sin consumir trabajo del medio exterior, la variación de energía libre tiene que ser negativa. Observando la ecuación (7 – 23) se nota que para que ello ocurra, la *F.E.M.* de la pila debe ser positiva.

La variación de energía libre que acompaña a una reacción depende de las concentraciones, — en rigor de las actividades — de las sustancias actuantes. Por lo tanto, la *F.E.M.* de una pila reversible también varía con las concentraciones de las sustancias actuantes.

Si en la pila se produce una reacción general del tipo



la variación de energía libre, a presión y temperatura constante, que le acompaña viene dada por

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l \times a_M^m \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots} \quad (7-24)$$

donde $a_A, a_B, \dots, a_L, a_M, \dots$, son las actividades de A, B, ..., L, M, ... , tal como se presentan en la pila reversible. Si el operador de las actividades se representa mediante J_a , la (7 – 24) se puede escribir

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G^0 + RT \ln J_a \quad (7-25)$$

ΔG^0 es la variación de la energía libre que acompaña a la reacción que se produce en la pila cuando todas las sustancias actuantes están en sus estados estándar. En ese estado estándar, la *F.E.M.* de la pila es E^0 y el trabajo útil se representa mediante $n\mathcal{F}E^0$. Por lo tanto

$$-n\mathcal{F}E = -n\mathcal{F}E^0 + RT \ln J_a \quad (7-26)$$

de donde

$$E = E^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln J_a \quad (7-27)$$

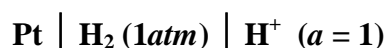
Esta expresión relaciona la *F.E.M.* de una pila con las actividades de las sustancias actuantes. E^0 es una constante para la reacción dada variando sólo con la temperatura a 1 atm de presión.

7 – 13. Potenciales de electrodos reversibles

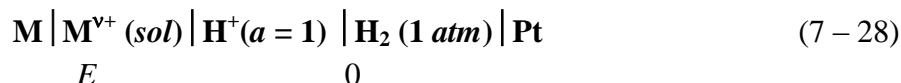
A la fecha no se ha podido diseñar un experimento que permita determinar el potencial de un sólo electrodo. Sólo se pueden determinar diferencias de potenciales. Sin embargo, adjudicándole arbitrariamente un valor cero a un electrodo en determinadas condiciones, se le asigna un valor a cada electrodo individual. Por convención

Se asigna arbitrariamente potencial de electrodo cero al potencial de un electrodo reversible del gas hidrógeno con el gas a 1 atm en equilibrio con una solución de iones hidrógeno de actividad unitaria.

Ese electrodo que se representa



se llama *electrodo normal de hidrógeno*. Los potenciales de los demás electrodos que se determinan por interacción con él, se dice que están dados en la escala del hidrógeno. Para establecer el potencial de un electrodo cualquiera, por ejemplo $\text{M} \mid \text{M}^{v+}(\text{sol})$ se lo combina con un electrodo normal de hidrógeno para formar la pila



la *F.E.M.* de esta pila, o sea E , es igual al potencial del electrodo $\text{M} \mid \text{M}^{v+}(\text{sol})$ en la escala del hidrógeno.

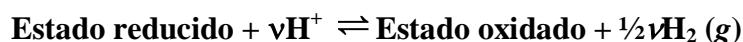
Hemos dicho que el electrodo que se escribe a la izquierda representa al proceso de oxidación, es decir



en este caso, el hidrógeno se reduce según la ecuación



La reacción completa por el pasaje de v faraday será la suma de las (7 – 29) y la (7 – 30)



La *F.E.M.* de la pila es

$$E = E^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{estado oxidado}} \times a_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{estado reducido}} \times a_{\text{H}^+}} \quad (7-31)$$

Como por la definición del electrodo normal de hidrógeno tanto la actividad del gas hidrógeno como la de los iones hidrógeno es unitaria, la (7-31) toma la forma

$$E = E^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{estado oxidado}}}{a_{\text{estado reducido}}} \quad (7-32)$$

E recibe el nombre de potencial de oxidación del electrodo en cuestión y E^0 es el correspondiente *potencial de oxidación normal*, esto es, el potencial del electrodo cuando todas las sustancias actuantes están en sus estados normales de actividad unitaria. La palabra “oxidación” se emplea porque describe el proceso que ocurre en el electrodo.

De manera similar a la deducida para el *potencial de oxidación*, se puede deducir una expresión para el potencial de reducción.

Electrodo	Reacción	E^0 (volt)
K K ⁺	K → K ⁺ + e ⁻	+ 2,925
Na Na ⁺	Na → Na ⁺ + e ⁻	+ 2,714
Pt H ⁻ H ₂	2H ⁻ → H ₂ + 2 e ⁻	+ 2,25
Al Al ³⁺	Al → Al ³⁺ + 3 e ⁻	+ 1,66
Zn Zn ²⁺	Zn → Zn ²⁺ + 2 e ⁻	+0,77
Fe Fe ²⁺	Fe → Fe ²⁺ + 2 e ⁻	+0,440
Ni Ni ²⁺	Ni → Ni ²⁺ + 2 e ⁻	+0,250
Sn Sn ²⁺	Sn → Sn ²⁺ + 2 e ⁻	+0,136
Pb Pb ²⁺	Pb → Pb ²⁺ + 2 e ⁻	+0,126
Pt H ₂ 2H ⁺	H ₂ → 2H ⁺ + 2 e ⁻	0,000
Sn ²⁺ Sn ⁴⁺	Sn ²⁺ → Sn ⁴⁺ + 2e ⁻	-0,150
Cu Cu ²⁺	Cu → Cu ²⁺ + 2 e ⁻	-0,337
Fe ²⁺ Fe ³⁺	Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + e ⁻	-0,771
Ag Ag ⁺	Ag → Ag ⁺ + e ⁻	- 0,799
Pt Hg ₂ ²⁺ Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺ → 2Hg ²⁺ + 2 e ⁻	-0,789
Pt Br ⁻ ½ Br ₂	Br ⁻ → ½ Br ₂ + e ⁻	-1,0052
Pt Cl ⁻ ½ Cl ₂	Cl ⁻ → ½ Cl ₂ + e ⁻	-1,3595

Figura 7 – 10. Potenciales normales de oxidación a 25° C en la escala del hidrógeno.

Si la *F.E.M.* de una pila constituida combinando un electrodo dado con uno normal de hidrógeno es positiva, entonces la reacción en el interior de la pila ocurre espontáneamente. Pero puede ocurrir que la *F.E.M.* sea negativa, en ese caso la reacción que ocurre espontáneamente es la inversa y el hidrógeno gaseoso es el que se oxida dando iones H⁺. En la Tabla de la Figura 7 – 10 se

dan algunos valores de los potenciales normales de oxidación de distintos electrodos en la escala del hidrógeno.

Los respectivos potenciales de reducción se obtienen simplemente cambiando el signo del potencial de oxidación. De esta manera, teniendo tabulados los potenciales de oxidación de los electrodos puede calcularse la *F.E.M.* de cualquier pila que se forme con esos electrodos. Recordemos que la pila funcionará espontáneamente si su *F.E.M.* es mayor que cero.

7 – 14. Pilas de concentración

Hemos visto que el potencial químico de cualquier constituyente en una solución, a una temperatura dada, depende de su actividad en la misma. Por lo tanto, dos soluciones de un mismo electrolito, a la misma temperatura, pero a distintas concentraciones tienen una diferencia de energía libre que permite construir con ellas una pila. Supongamos que a cada solución de un electrolito M^{v+} la ponemos en contacto con M . Sean $(a_+)_1$ y $(a_+)_2$ las actividades de ambas soluciones. Si ponemos en contacto ambas soluciones mediante un puente salino que permita el pasaje de la corriente pero no del electrolito M^{v+} y que las conectamos externamente mediante un conductor inatacable. Habremos formado una pila del tipo



Este tipo de pilas se llaman pilas de concentración ya que sus *F.E.M.* dependen de la diferencia de concentraciones (actividades) de dos soluciones de un mismo electrolito.

El potencial de oxidación del electrodo de la izquierda será

$$E_1 = E_M^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(a_+)_1$$

y el potencial de reducción en el electrodo de la derecha será

$$E_2 = -E_M^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(a_+)_2$$

La *F.E.M.* de la pila será

$$E = E_1 + E_2 = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} \quad (7 - 33)$$

Se observa que la *F.E.M.* de la pila depende de la relación de las actividades iónicas en las dos soluciones. En la práctica se toman las actividades medias de los iones en las respectivas soluciones. La pila de concentración funcionará en el sentido que resulte una *F.E.M.* positiva, esto

es cuando la actividad $(a_+)_2$ es mayor que $(a_+)_1$. Dicho de otra manera, en las pilas de concentración funciona como electrodo de oxidación el que tiene mayor actividad iónica.

Debemos notar que, si en lugar de puente salino se utiliza algún dispositivo que permita el contacto directo de ambas soluciones al variar continuamente las concentraciones variarán las actividades en cada solución y consecuentemente la *F.E.M.* de la pila tendrá un valor distinto al que tiene con puente salino.

7 – 15. La pila Leclanché

La pila seca más común se llama pila Leclanché. El ánodo es la cubierta exterior de cinc que está en contacto con dióxido de manganeso (MnO_2) y un electrolito. El electrolito contiene cloruro de amonio (NH_4Cl) y cloruro de cinc (ZnCl_2) disueltos en agua a la cual se le agrega almidón para que la solución adquiera consistencia pastosa y no se escurra. El cátodo es una barra de grafito que está inmersa en la solución de electrolito en el centro de la pila.

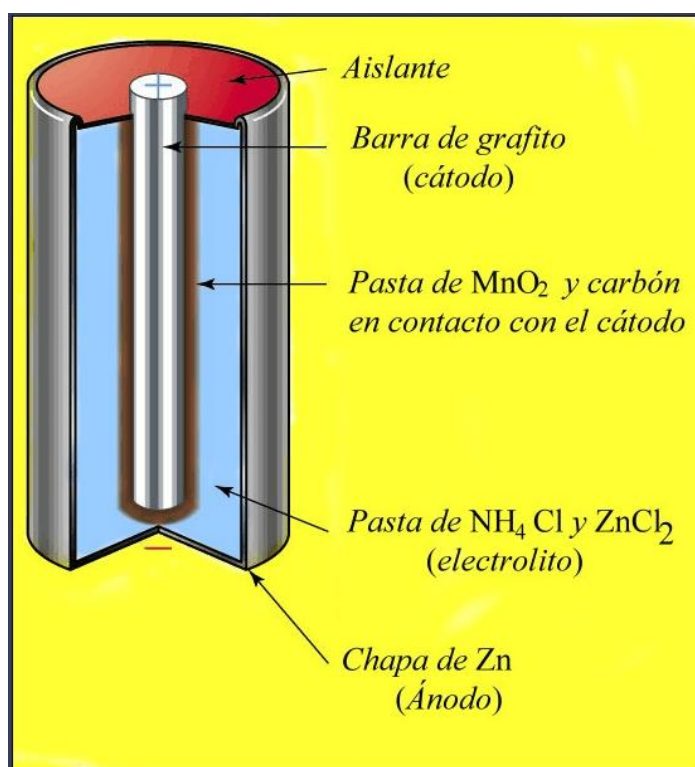
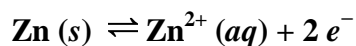


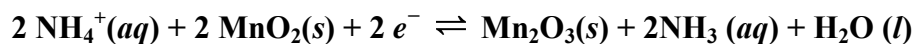
Figura 7 – 15. Esquema de la pila Leclanché

Las reacciones que ocurren en la pila Leclanché son:

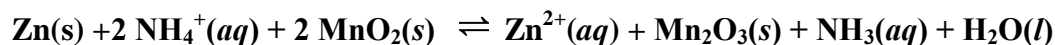
En el ánodo:



En el cátodo:



de donde



El voltaje producido por una pila Leclanché es aproximadamente 1.5 V.

7 – 16. La batería de mercurio

Hasta hace unos años estuvo muy extendido el uso de la batería de mercurio, pero su uso fue muy cuestionado debido a los efectos contaminantes del mercurio sobre el medio ambiente. Actualmente su comercialización está prohibida en muchos países.

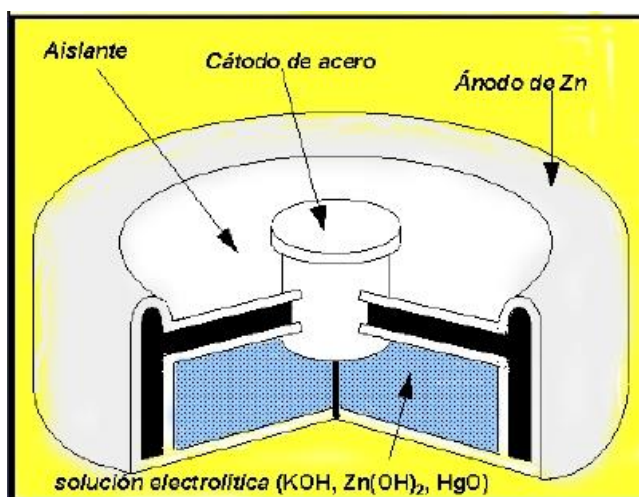
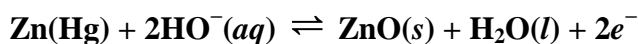


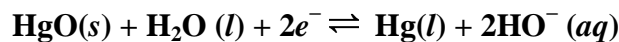
Figura 7 – 15. Esquema de la batería de mercurio

El ánodo de esta batería es una amalgama de cinc depositada en el fondo de un cilindro de acero inoxidable. La amalgama está en contacto con una solución fuertemente alcalina (KOH) que contiene disueltos hidróxido de cinc (Zn(OH)₂) y óxido de mercurio (II) (HgO). El cátodo es de acero inoxidable. Las reacciones que ocurren son:

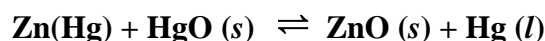
En el ánodo:



En el cátodo:



de donde

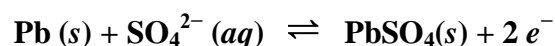


Si bien esta batería tenía un costo mayor que una pila Leclanché, la superaba ampliamente en rendimiento ya que al no haber cambios en la composición del electrolito suministraba un voltaje más constante (1.35 V) a la vez que tenía mayor duración. Pero tenía el gran inconveniente de que su desperdicio contamina enormes masas de agua.

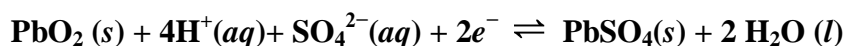
7-17. El acumulador de plomo

Es la batería más frecuentemente usada para el suministro de corriente eléctrica en los automóviles. Consta de seis celdas idénticas conectadas en serie. Cada celda tiene un ánodo de plomo y un cátodo de dióxido de plomo (PbO_2) empacado en una placa de metal. Tanto el ánodo como el cátodo están inmersos en una solución acuosa de ácido sulfúrico que actúa como electrolito. Las reacciones que ocurren son:

En el ánodo:



En el cátodo:



de donde

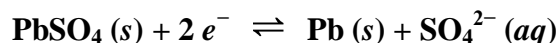


Cuando opera normalmente, cada celda suministra 2V, de modo que el acumulador entrega una diferencia de potencial de 12V que se utiliza para el circuito del encendido del motor del vehículo además de los otros circuitos eléctricos. Este acumulador puede suministrar una alta intensidad de corriente, como la necesaria para el arranque.

A diferencia de las pilas Leclanché o las baterías de mercurio, este acumulador es recargable. El proceso de recarga consiste en invertir la reacción electroquímica que se produce cuando funciona.

Para la recarga, se conecta el acumulador a un circuito externo que produce las siguientes reacciones:

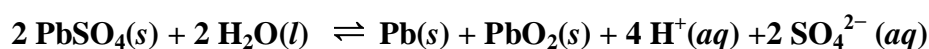
En el ánodo:



En el cátodo:



de donde



Obsérvese que los procesos anódicos y catódicos de la recarga, así como la reacción global, son exactamente las reacciones recíprocas a las que ocurren cuando el acumulador de plomo funciona normalmente.

Una de las ventajas que presenta el acumulador de plomo es que su coeficiente térmico es muy bajo, aproximadamente $1,5 \times 10^{-4} \text{ V}^\circ\text{C}$. Esto es particularmente importante en las zonas frías. Por ejemplo, si el acumulador tiene una *F.E.M.* de 12 V a 25° C, su valor a -15°C será sólo $6 \times 10^{-3} \text{ V}$ menor, lo que implica una caída en el potencial del orden del 0,05 %. El hecho de que un vehículo no arranque a temperaturas muy bajas se debe al incremento de la viscosidad del electrolito. Con el descenso de la temperatura, la viscosidad del electrolito puede alcanzar un valor tan alto que impida la circulación de los iones. En las zonas frías se suele agregar un aditivo especial que corrige este inconveniente.

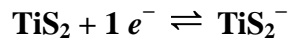
7 – 18. La batería de litio

A diferencia de las baterías que hemos comentado anteriormente, la batería de litio tiene un conductor sólido en lugar de una solución de electrolito como conexión entre los electrodos. El ánodo es de litio metálico y el cátodo es de sulfuro de titanio (TiS_2). El electrolito sólido es un polímero orgánico que permite el paso de los iones pero no de los electrones. Las reacciones que ocurren son

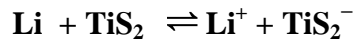
En el ánodo:



En el cátodo:



de donde



Cuando la batería funciona, los iones Li^+ migran del ánodo al cátodo a través del electrolito sólido, mientras que los electrones circulan externamente del ánodo hacia el cátodo para completar el circuito. El voltaje que puede alcanzar esta batería es de hasta 3V y se puede recargar lo mismo que el acumulador de plomo.

7 – 19. Determinación del producto iónico del agua

Aún en el agua más pura que se puede obtener en el laboratorio, hay una pequeñísima fracción de moléculas que se ionizan según:



proceso para el cual se puede escribir la expresión de la constante de equilibrio

$$\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{HO}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = K,$$

Se suele tomar la actividad del agua pura como igual a 1 y la expresión anterior se transforma en

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{HO}^-} = K_w$$

La constante K_w recibe el nombre de *constante de ionización del agua* o también *producto iónico del agua*. Entre los métodos utilizados para determinar su valor se encuentran aquellos que se basan sobre la determinación de la conductancia y los que se basan sobre la medición de la *F.E.M.* de pilas galvánicas.

Dado que, aún en el estado más puro, el agua siempre contiene iones hidronio e hidróxido, tendrá una determinada conductancia a una temperatura dada. Se han hecho innumerables experimentos para medir la conductancia específica del agua - es decir, la conductancia de un cubo de agua de 1 cm de arista - El valor aceptado hoy en día es $5,572 \times 10^{-8} \text{ mho. cm}^{-1}$ a 25° C. Como la concentración de ambos iones es bajísima, las conductancias equivalentes de los mismos se pueden equiparar a los valores de sus conductancias iónicas a dilución infinita. Estas son 349,8 y 198,6 mho cm^2 , respectivamente. Por consiguiente, la conductancia total de un equivalente - gramo de iones H_3O^+ y HO^- en una solución tan diluida sería la suma de estos valores, o sea, 548,4 mho

cm^2 . De aquí se desprende que un cubo de 1 cm de arista de agua contiene $5,5728 / 548,4 = 1,016 \times 10^{-10}$ equivalentes. Ambos iones son monovalentes, lo que hace que el equivalente - gramo y el ion - gramo para cada especie sean idénticos. Si en 1 cm^3 hay $1,016 \times 10^{-10}$ iones H_3O^+ y HO^- , en 1 litro habrá $1,016 \times 10^{-7}$ iones de ambas clases. Esto es

$$[H_3O^+] = [HO^-] = 1,016 \times 10^{-7} \text{ ión - gramo/L}$$

y

$$K'_c = [H_3O^+] \times [HO^-] = 1,008 \times 10^{-14}$$

Como las concentraciones son tan bajas los coeficientes de actividad pueden considerarse unitarios lo que hace a $K'_c \cong K_w$.

Otros métodos para determinar el producto iónico del agua utilizan una pila del tipo



con un puente salino que lleve a un mínimo el potencial de contacto líquido. La *F.E.M.* de esta pila vendrá dada por

$$E = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{(a_{H_3O^+})_2}{(a_{H_3O^+})_1} \quad (7 - 34)$$

donde los subíndices 1 y 2 distinguen a las actividades de los iones hidronio a la izquierda y a la derecha. La actividad del ión hidronio en el electrodo de la izquierda, se puede expresar en función del producto iónico del agua

$$(a_{H_3O^+})_1 = \frac{K_w}{a_{HO^-}}$$

y, reemplazando en la ecuación anterior

$$E = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{(a_{H_3O^+})_2 a_{HO^-}}{K_w}$$

siendo $n=1$ y $T=298 K$

$$E = 0,05912 \log \frac{(a_{H_3O^+})_2 a_{HO^-}}{K_w}$$

El valor de E se obtiene experimentalmente y es, a esa temperatura, 0,5874 volt. A partir de este dato se calcula K_w recurriendo a los valores tabulados para los coeficientes de actividad de

soluciones 0,01 N de HCl y 0,01 N de KOH se encuentra que, para esas concentraciones, los coeficientes de actividad son 0,905 y 0,900 respectivamente, de modo que la actividad del ión hidronio es $0,01 \times 0,905$ y la del ión hidróxido es $0,01 \times 0,900$. Resolviendo se encuentra

$$K_w = 0,955 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ \text{ C}$$

Este valor es similar al obtenido a partir de conductancias. Se obtienen mayores coincidencias empleando pilas galvánicas libres de contactos líquidos. Los valores aceptados a distintas temperaturas se dan en la Tabla de la Figura 7 – 13.

t (° C)	$K_w (\times 10^{-14})$	t (° C)	$K_w (\times 10^{-14})$
0	0,113	30	1,408
10	0,292	40	2,917
20	0,682	50	5,474
25	1,008	60	12,35

Figura 7 – 13 Producto iónico del agua a distintas temperaturas.

Se observa que K_w aumenta rápidamente con la temperatura

Referencias bibliográficas

Atkins, P. W., (1999): *Physical Chemistry*. 7th. Ed. O.U.P. Oxford.

Conway, B. E., (1964): *Theory and Principles of Electrode Processes*; Ronald Press, New York.

Damaskin, B.B., Petri, O.A., (1981): *Fundamentos de electroquímica teórica*; Ed. Mir, Moscú.

Glasstone, S., (1969): *Tratado de Química Física*. Ed. Aguilar. Madrid.

Cuestionario

- 7 – 1. Enuncie las leyes de la electrólisis de Faraday.
- 7 – 2. ¿A qué se llama equivalente electroquímico de un elemento en una sustancia?
- 7 – 3. ¿Cómo define número de transporte?
- 7 – 4. ¿Cómo define conductancia equivalente? ¿En qué unidades se expresa?
- 7 – 5. ¿A qué se debe que la conductancia de una solución de electrolito sea mayor ante una corriente alterna de frecuencia alta que ante una corriente alterna de frecuencia baja?
- 7 – 6. ¿En qué consiste el “efecto electroforético” que se presenta cuando las soluciones de electrolitos son sometidas al paso de una corriente eléctrica? ¿Cómo se cuantifica dicho efecto para un electrolito fuerte mono - monovalente en solución acuosa?
- 7 – 7. ¿A qué se llama grado de disociación de un electrolito?
- 7 – 8. ¿A qué se llama pila reversible?
- 7 – 9. ¿Cómo se representan los contactos en la pila Daniell?
- 7 – 10. ¿Qué tipos de electrodos reversibles conoce? ¿Cómo se representan?
- 7 – 11. ¿Cuándo se dice que la *F.E.M* de una pila es positiva? ¿Por qué?
- 7 – 12. ¿Qué relación existe entre la *F.E.M*. de una pila reversible y el operador de las actividades de las especies actuantes?
- 7 – 13. ¿A qué electrodo reversible se le asigna, convencionalmente, potencial de electrodo cero?
- 7 – 14. ¿A qué se llama potencial de oxidación? ¿Por qué se emplea la palabra “oxidación”?

- 7 – 15. ¿Puede existir una pila reversible en la cual en los dos electrodos son de la misma especie? Justifique su respuesta.
- 7 – 16. ¿Qué procesos ocurren en una pila Leclanché? ¿Qué voltaje máximo puede suministrar?
- 7 – 17. ¿Qué procesos ocurren en una pila de mercurio? ¿Qué voltaje máximo puede suministrar?
- 7 – 18. ¿Qué procesos ocurren en un acumulador de plomo? ¿Qué voltaje máximo por celda puede suministrar?
- 7 – 19. ¿Qué procesos ocurren en una pila de litio? ¿Qué voltaje máximo puede suministrar?
- 7 – 20. ¿Cómo puede calcularse el producto iónico del agua a partir de medidas de conductancia específica?
- 7 – 21. ¿Cómo puede calcularse el producto iónico del agua a partir de medidas de F.E.M. de una pila reversible?

Ejercicios y problemas

7 – 1. En una cuba electrolítica con electrodos de platino se coloca agua ligeramente acidulada con H_2SO_4 . Al cabo de una hora de circulación de corriente se liberan en el cátodo 240 mL de hidrógeno y en el ánodo 120 mL de oxígeno (ambos gases medidos a 27° C y 1 atm) Calcular la intensidad de corriente involucrada en este proceso suponiendo 100 % de eficiencia y comportamiento ideal de los gases.

7 – 2. Se hacen circular exactamente 0,2 faraday a través de 3 celdas electrolíticas conectadas en serie. Una contiene solución acuosa de Ag^+ , la otra, solución acuosa de Zn^{2+} y la tercera, solución acuosa de Fe^{3+} . Suponiendo que las únicas reacciones catódicas son las reducciones de estos iones y que la eficiencia de la corriente es del 95 % ¿Cuántos gramos de cada metal se depositarán?

7 – 3. El NiSO_4 se utiliza en galvanotecnia para niquelar superficies metálicas. Se hace circular una corriente de 15,0 A a través de una solución de NiSO_4 . El cátodo es una lámina cuadrada de cobre de 4 cm de lado y espesor despreciable sobre la que se deposita Ni y se libera H_2 . El rendimiento de la corriente respecto del Ni es 85 %. Calcular cuántos gramos de Ni se depositarán en una hora y cual será el espesor de la capa depositada sabiendo que la densidad de este metal es $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$. ¿Qué volumen de H_2 (medido a 300 K y 1 atm) se forma por hora?

7 – 4. En un experimento de límite móvil con KCl 0,100 N en el cual se utilizó LiCl 0,065 N como indicador se hizo circular una corriente de 0,005893 A durante 2130 segundos, observándose un desplazamiento del límite de 5,60 cm en un tubo de sección uniforme de $0,1142 \text{ cm}^2$. Calcular los números de transporte de los iones K^+ y Cl^- .

7 – 5. La conductancia equivalente de una solución de KCl 0,05 N es $133,4 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1}$. Calcular su resistividad.

7 – 6. La conductancia equivalente del NaCl es $126 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Eq}^{-1}$, a 25° C. El agua de mar contiene 3,2g de NaCl por cada 100 mL. ¿Cuál será la resistencia de una celda con electrodos de 1 cm^2 colocados con una separación de 2cm llena de agua de mar?

7 – 7. A 25° C la conductancia equivalente a dilución infinita de una solución acuosa de KCl es $149,8 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$. Calcular a) la conductancia de una solución 0,04 N de ese electrolito a esa temperatura b) la conductancia iónica a dilución infinita del K^+ sabiendo que la del Cl^- es $76,35 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$.

7 – 8. Determinar la F.E.M. a 25° C de una pila de concentración formada por dos soluciones 0,1 y 0,01 M de nitrato de talio (I) sabiendo que los coeficientes de actividad de ese electrolito en ambas soluciones son 0,92 y 0,98, respectivamente, y que el número de transporte del ión nitrato es 0,483.

VIII. FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES

8 – 1. Introducción

Además de las propiedades extensivas e intensivas, en los sistemas termodinámicos existen algunas variables que dependen de la naturaleza y extensión de la superficie, como la tensión superficial, el coeficiente de adsorción, etc. Tales propiedades se llaman *propiedades superficiales* y son objeto de estudio de la llamada *Fisicoquímica de las superficies*.

De hecho, salvo que la fase se encuentre en el vacío, cualquier fase de un sistema está en contacto real con otra. En la frontera que las separa, ocurren ciertos fenómenos debidos a la naturaleza desigual de ambas, fenómenos que no se verifican de manera similar en el interior de cada una. Si la superficie de contacto entre las distintas fases es despreciable frente a la masa del sistema, la magnitud de las propiedades superficiales es tan pequeña respecto a la magnitud de las propiedades extensivas de las fases que puede despreciarse. No ocurre lo mismo cuando las superficies de las fases en contacto son grandes en relación a la masa del sistema — como sería el caso de los sólidos pulverizados o de nieblas —. En este caso, las propiedades superficiales, especialmente las extensivas, se vuelven importantes y hasta pueden condicionar el comportamiento global del sistema.

8 – 2. Superficie, interfaz e interfase

Es bastante común en la literatura fisicoquímica que se usen indistintamente los términos superficie, interfaz e interfase, para representar el límite entre dos fases macroscópicas de un sistema heterogéneo. Sin embargo, hay algunas diferencias sutiles entre estos términos que trataremos de explicitar a través de varios ejemplos.

Supongamos que nuestro sistema es un recipiente cerrado que contiene cierta cantidad de agua, tal como ilustra la Figura 8 – 1 A. Ese sistema está constituido por dos fases, el agua en estado líquido y el agua en estado gaseoso (vapor). Como el recipiente se encuentra cerrado, si las condiciones exteriores permanecen constantes, con el transcurso del tiempo el sistema evolucionará hacia un equilibrio dinámico entre la fase líquida y la fase vapor. Durante ese lapso, habrá moléculas en el vapor que se condensarán pasando a la fase líquida y moléculas del líquido que se evaporarán pasando a la fase vapor. Las velocidades con que ocurran ambos procesos irán variando

gradualmente hasta que en un determinado instante el número de moléculas que pasan por unidad de tiempo a través de la superficie es el mismo en ambas direcciones. Si las condiciones exteriores se mantienen constantes, se alcanzará un estado en el que, macroscópicamente, no se observan cambios. La frontera entre las dos fases, en el ejemplo que estamos viendo, la llamamos la superficie del agua. En otras palabras, el líquido y el vapor se encuentran separados por una superficie. Podemos generalizar este concepto diciendo que una superficie es una frontera entre dos fases. A esta superficie se la llama interfaz. O sea

Una interfaz es una superficie que separa dos fases.

Tanto la superficie como la interfaz son conceptos bidimensionales y aparentes. Aparentes ya que, al nivel microscópico, entre las dos fases en contacto no existe separación nítida y brusca. Existe si, una región donde ocurre una transición continua de las propiedades de una fase a las propiedades de la otra. Esto es, entre las dos fases existe una región tridimensional intermedia. A esta región tridimensional la llamamos interfase.

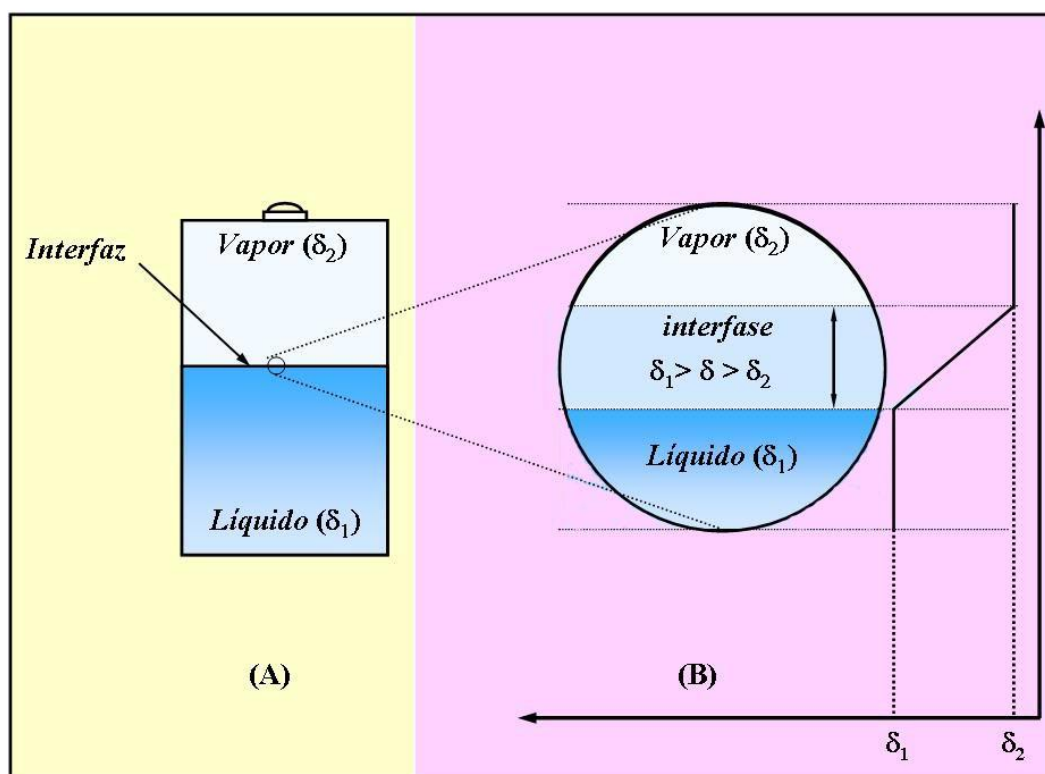


Figura 8 – 1. (A) Interfaz bidimensional como concepto geométrico. (B) Interfase como región tridimensional donde ocurre una transición continua de las propiedades extensivas.

En la Figura 8 – 1 B se esquematiza una visión ampliada de la interfase. En ella se distinguen dos fases homogéneas, líquido y vapor. Cada una de esas fases está caracterizada por un conjunto de propiedades. Por ejemplo, la densidad de la fase líquida es δ_1 y la del vapor es δ_2 . Despreciando el efecto de la gravedad se puede considerar que δ_1 y δ_2 son constantes en sus respectivas fases. En la región intermedia, la densidad varía continuamente de δ_1 a δ_2 . Esa región intermedia caracterizada por una densidad variable δ tal que $\delta_1 > \delta > \delta_2$ es la interfase.

Si se aplica el razonamiento más simple, esto es, si se admite que las dos fases líquido y vapor — o genéricamente A y B, — están separadas por una superficie de espesor cero, cualquier propiedad aditiva del sistema, por ejemplo el volumen V , estará dada por

$$V = V_A + V_B$$

Donde V_A y V_B son los volúmenes de cada una de las fases respectivamente. Pero si se toma en consideración la interfase, el volumen total V estará dado por

$$V = V_A + V_B + V_{interfase}$$

Donde $V_{interfase}$ es el volumen de la interfase. Consideraciones similares pueden ser desarrolladas para las otras propiedades extensivas, como la energía, la entropía, y así sucesivamente.

En este capítulo utilizaremos el término *interfase* cada vez que hagamos referencia a sistemas físicos reales.

Las interfaces pueden ser clasificadas en función de los estados de agregación de las fases que separan. Teniendo en cuenta esta clasificación, las interfaces pueden ser:

Líquido – Sólido

Líquido – Líquido

Líquido – Vapor

Sólido – Sólido

Sólido – Gas

8 – 3. Importancia de las interfaces

En los libros de texto y en muchos manuales se suelen describir las propiedades de los materiales que se refieren a aspectos tridimensionales de sus naturalezas, pero suelen omitir aquellos casos en los que las propiedades superficiales tienen importancia respecto de las que se cuantifican en términos de las tres dimensiones espaciales.

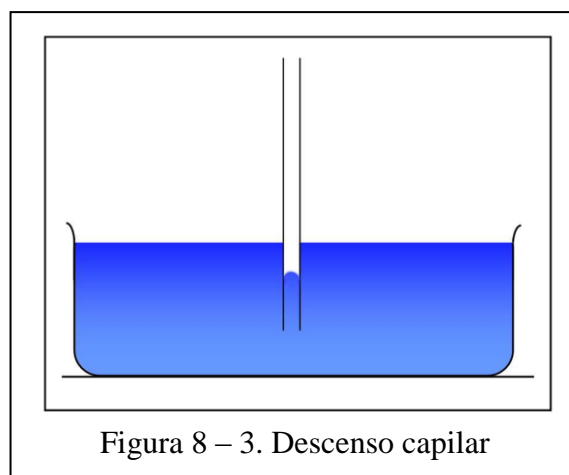
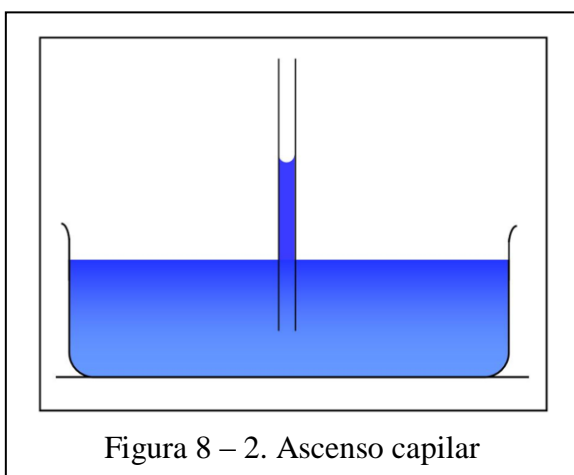
Tomemos como ejemplo el sistema bifásico ilustrado en la Figura 8 – 1B. En ella se muestra que la propiedad densidad presenta en la interfase valores que difieren de las densidades de la fase vapor o líquida.

Para cada sistema heterogéneo, las propiedades superficiales van adquiriendo mayor importancia a medida que aumenta la relación entre la extensión de la superficie y la cantidad de

materia que ese sistema comprende. Así el punto de ignición¹ de un carbón en polvo es considerablemente menor que el del mismo carbón cuando se encuentra en bloques, por lo que puede comenzar a arder si la temperatura ambiente es elevada.

Los fenómenos que ocurren en las interfases tienen gran importancia en disciplinas como la Física, la Química y la Biología, ya que intervienen en una cantidad enorme de procesos, tanto naturales como industriales. Así se verifican en la formación y estabilidad de las coloides y las emulsiones, influyen en los procesos de adsorción, son relevantes para la actividad de los catalizadores heterogéneos, los detergentes, la flotación de materiales sólidos más densos que las fases líquidas en que se encuentran, en los procesos de lubricación, etc.

8 – 4. Interfase líquido - gas



Si observamos una tina en reposo conteniendo agua, constataremos que la superficie del líquido es plana. Pero, cuando el agua se encuentra en pequeñas gotas, presenta superficies curvas convexas. Si introducimos un tubo capilar en un recipiente con agua, alcohol etílico, glicerina u otros líquidos "que mojan", observaremos que el nivel del líquido dentro del tubo capilar sube y que la superficie adquiere la forma cóncava. Denominaremos ese fenómeno *ascenso capilar*.

Por el contrario si sumergimos el mismo tubo capilar en mercurio u otros líquidos que "no mojan", observaremos que el nivel del mercurio dentro del tubo desciende y que la superficie se vuelve convexa. A este fenómeno lo llamaremos *depresión capilar*.

La ascensión y la depresión capilar pueden ser explicadas en función de las fuerzas intermoleculares (fuerzas de van der Waals, asociación intermolecular por "puente de hidrógeno", interacciones ion dipolo o dipolo–dipolo). Si la interacción entre las partículas del líquido es menor que las fuerzas de adhesión del líquido a las paredes del tubo, el líquido sube hasta que las fuerzas

¹ Se llama *punto de ignición* de un material combustible a la temperatura que dicho material debe alcanzar para que comience a arder y mantenga las llamas sin necesidad de suministro de calor desde el exterior.

de cohesión intermoleculares son equilibradas por la fuerza peso de la columna de líquido dada por la diferencia de nivel. Cuando la cohesión entre las moléculas de un líquido es más potente que la adhesión al capilar, como el caso del mercurio, la tensión superficial hace que el líquido descienda a un nivel inferior y su superficie se vuelva convexa. El descenso en el tubo capilar se detiene cuando la presión en la superficie del líquido en el interior del capilar se hace igual a la presión exterior que soporta el líquido.

En la Figura 8 – 4, se representa la frontera entre una fase líquida y una fase vapor. Las partículas que se encuentran en el *interior* de la fase líquida interactúan mediante fuerzas intermoleculares hasta alcanzar un estado de equilibrio dinámico en el cual, la fuerza neta de interacción es nula. En cambio, las partículas que se encuentran bordeando la superficie están sometidas a la acción de un número mayor de partículas en el interior de la fase líquida que a

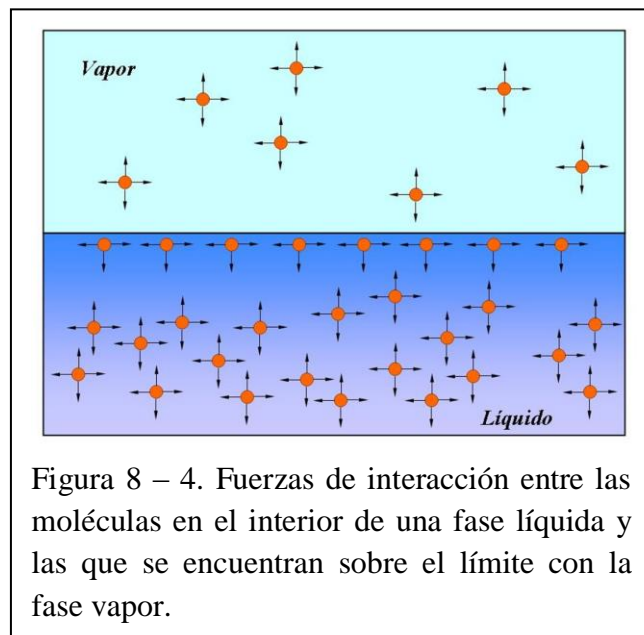
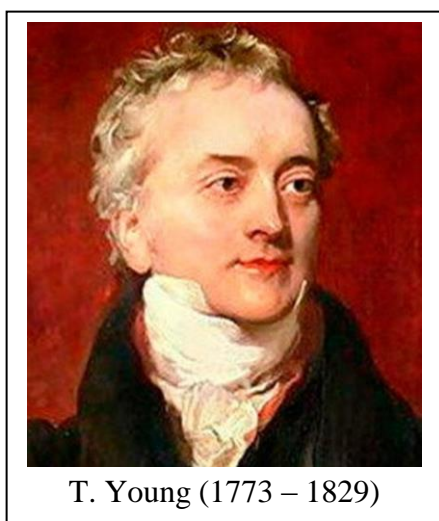


Figura 8 – 4. Fuerzas de interacción entre las moléculas en el interior de una fase líquida y las que se encuentran sobre el límite con la fase vapor.

Como consecuencia, las fuerzas que actúan sobre las moléculas de la superficie tienen una resultante dirigida hacia el interior de la fase líquida, por lo que la superficie tiende a contraerse espontáneamente y adquirir un área menor compatible con la cantidad de líquido que encierra y a la rigidez del recipiente en el cual el líquido está contenido. La menor superficie de un líquido compatible con el volumen, libre de restricciones espaciales que encierra, es la superficie esférica. Esto se visualiza en las pequeñas gotas de líquido, o en las burbujas de un gas dispersas en un líquido, que tienen forma esférica. Gotas de mayor volumen tienden a deformar su esfericidad debido al campo gravitatorio.



T. Young (1773 – 1829)

Thomas Young demostró que las propiedades mecánicas de una superficie líquida podrían asimilarse a las de una membrana elástica hipotética. El modelo de Young supone que esa membrana se encuentra en estado de tensión. Esa tensión, denominada *tensión superficial*, por estar actuando en dirección paralela a la superficie, se opone a cualquier proceso cuyo resultado sea la variación del área de esa superficie. Al estudiar las propiedades de una interfase, se puede hacer una simplificación omitiendo su carácter tridimensional y suponer que esa interfase es una membrana contráctil bidimensional que se encuentra sometida a tensión. Si bien esa membrana es hipotética constituye un recurso apropiado para explicar los fenómenos observados en superficies.

El ejemplo más común que se encuentra en la bibliografía sobre el tema, se refiere al análisis del comportamiento de una película de jabón para encontrar la expresión que de la energía involucrada en el proceso de tensión de esa membrana contráctil. Para ello se considera una película de jabón

sustentada por un dispositivo formado por tres alambres fijos y un móvil. Tal como se grafica en la Figura 8 – 5, para que la superficie de la película alcance un área determinada, es necesario aplicar una fuerza F al alambre móvil.

El trabajo dW' ² realizado sobre la película para un deslizamiento dx del alambre móvil es proporcional a la variación del área de superficie producida por esa fuerza

$$dW' = Fdx \sim 2ldx$$

donde el número 2 corresponde a las dos caras del incremento de la superficie

Para transformar una proporcionalidad en una igualdad, se debe introducir un coeficiente de proporcionalidad. En el caso que estamos considerando el coeficiente se llama "Coeficiente de tensión superficial" y se indica con la letra griega γ .

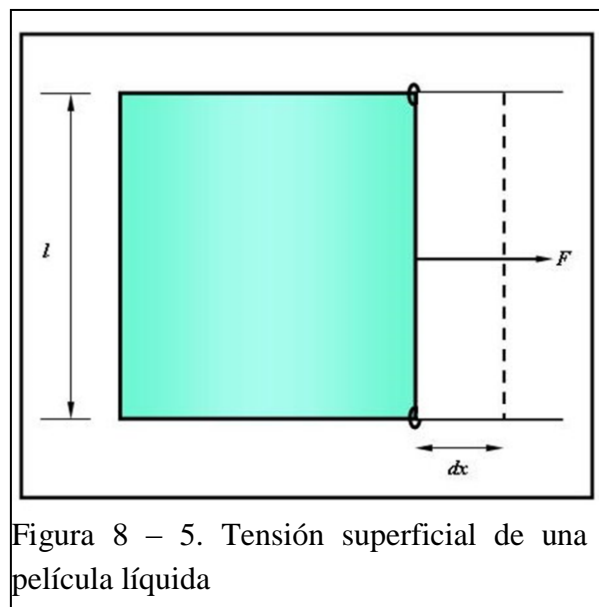


Figura 8 – 5. Tensión superficial de una película líquida

$$dW' = \gamma 2ldx$$

$2ldx$ es la variación de la superficie de la película, que se puede simbolizar con dA . Por lo tanto, la expresión anterior toma la forma

$$dW' = \gamma dA$$

lo que permite conocer el significado físico de coeficiente de tensión superficial

$$\gamma = \frac{dW'}{dA} \tag{8-1}$$

El coeficiente de tensión superficial mide³ el trabajo requerido para incrementar en una unidad el área de superficie de un fluido.

En el SI γ se expresa en $J m^{-2}$, o en N/m , aunque en muchos textos, por razones históricas, aparece expresado en $dyn. cm^{-2}$.

El valor numérico del coeficiente de tensión superficial, (también llamado *coeficiente de tensión interfacial*) depende, fundamentalmente, de la naturaleza del fluido y de la temperatura.

² Empleamos el símbolo dW' para indicar que es un *trabajo útil* y no de volumen.

³ No es correcto decir que este coeficiente *es* el trabajo requerido para incrementar en una unidad el área de superficie de un fluido, ya que no es un *trabajo*, ni se expresa en unidades de energía.

En la Tabla 8 –1, se dan los valores del coeficiente de tensión superficial de algunos líquidos a 20 °C.

Sustancia	$\gamma \cdot 10^{-3} \text{ (N.m}^{-1}\text{)}$	Sustancia	$\gamma \cdot 10^{-3} \text{ (N.m}^{-1}\text{)}$
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	17,02	CH ₃ CO.OH	27,6
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	18,43	C ₆ H ₅ CH ₃	28,43
CH ₃ OH	22,62	C ₆ H ₆	28,86
CH ₃ CH ₂ OH	22,76	Cl ₄ C	28,95
CH ₃ CO.CH ₃	23,70	NO ₂ CH ₃	32,66
CH ₃ CO.OCH ₂ CH ₃	23,9	H ₂ O	72,75
Cl ₃ CH	27,14	Hg	476

Tabla 8 – 1. Tensiones superficiales de algunas sustancias puras a 293 K. (Interfaz líquido - vapor)

8 – 5. Energía libre interfacial

Para un cambio infinitesimal del área de superficie de un fluido, el trabajo útil dW' ⁴ involucrado en forma reversible a presión y temperatura constante, mide la variación de la energía libre asociada a ese proceso.

$$dW'_{p,T} = -dG_{p,T}.$$

La Termodinámica nos dice que, para un proceso reversible infinitesimal, la dependencia de la energía libre con la presión y la temperatura viene dada por

$$dG = Vdp - SdT \quad (8 - 18)$$

donde G y S son la energía libre y la entropía, respectivamente. Adicionando a esos términos la variación de energía libre correspondiente a un incremento del área de la interfaz, ecuación (8 – 2), se obtiene

$$dG = Vdp - SdT + \gamma dA \quad (8 - 4)$$

que es una expresión más general para la variación reversible infinitesimal de la energía libre ya que toma en cuenta la tensión superficial. En el caso de que dicha transformación ocurra a presión y temperatura constantes, $dp = 0$ y $dT = 0$, con lo que resulta

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} = G_I \quad (8 - 5)$$

G_I es la energía libre de superficie o energía libre interfacial por unidad de área.

⁴ Cf. § 1 – 2.

Tratándose de un proceso reversible, el calor puesto en juego durante la variación del área interfacial, puede expresarse en función de una propiedad termodinámica del sistema, la entropía, entonces

$$Q_{rev} = TdS = T S_I dA \quad (8-6)$$

Donde S_I es la entropía interfacial por unidad de área. Además de la ecuación (1 – 19) se tiene

$$\left(\frac{\partial G_I}{\partial T} \right)_p = -S_I \quad (8-7)$$

o, en virtud de la ecuación (8 – 5)

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p = -S_I \quad (8-8)$$

de manera análoga, la entalpía interfacial total por unidad de área está dada por

$$H_I = G_I + TS_I \quad (8-9)$$

La entalpía interfacial por unidad de área que, expresada en función de la energía interna toma la forma

$$H_I = E_I + pV_I$$

Ahora bien, el volumen de la unidad de área de la interfase, V_I , es lo suficientemente pequeño como para, en primera aproximación, ser despreciado. De esta manera, considerando $V_I = 0$, $H_I = E_I$ y la ecuación (8 – 9) se transforma en

$$E_I \cong G_I + TS_I \quad (8-10)$$

y combinando con las ecuaciones (8 – 7) y (8 – 8), obtenemos

$$E_I = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \quad (8-11)$$

La ecuación (8 – 11) permite calcular E_I a partir de los valores experimentales de tensión superficial medida a varias temperaturas

El calor de formación de la interfase H_{fI} se define como la variación de energía térmica de un sistema cuando la superficie de este sufre una expansión igual a la unidad de área. Si la expansión de la superficie se lleva a cabo reversiblemente y a presión y temperatura constantes, se tiene que $H_{fI} = TS_I$. Teniendo en cuenta la ecuación (8 – 8)

$$H_{fI} = T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \quad (8-12)$$

Comparando esta expresión con la (8 – 11) se tiene que el calor de formación de la interfase es igual a la diferencia entre la energía interna y la energía libre interfaciales por unidad de área.

8 – 6. Dependencia de la tensión superficial con la temperatura y la presión

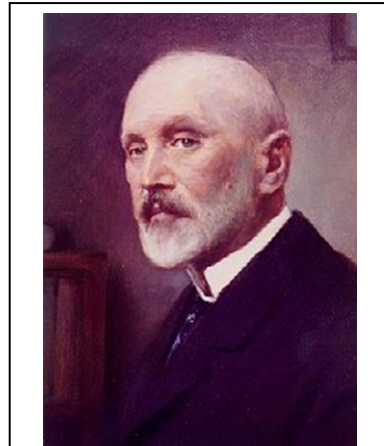
Los resultados experimentales muestran que la tensión superficial disminuye con la temperatura siendo, para muchos líquidos, una función lineal de la misma. Existen varias relaciones empíricas que vinculan la tensión superficial con la temperatura. Entre ellas podemos mencionar la propuesta por Loránd Eötvös de Vásárosnamény (conocido en Occidente como Roland von Eötvös) en 1886, según la cual

$$\gamma V^{M^{2/3}} = k(T_C - T) \quad (8 - 13)$$

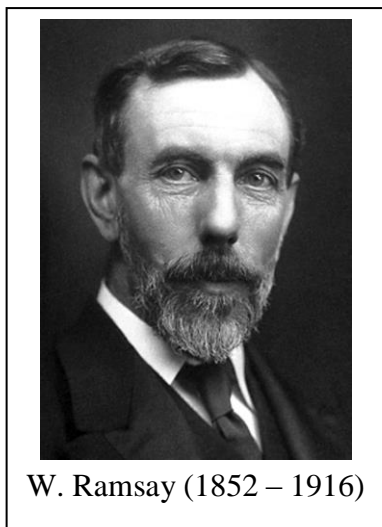
En esta expresión, T_c es la temperatura crítica⁵ y k una constante de proporcionalidad. Se puede demostrar que el área A de cualquier cuerpo está vinculado a su volumen por una expresión del tipo

$$A = cte \times V^{2/3}$$

De modo que el volumen molar elevado a esa potencia en la ecuación (8 – 13) es proporcional al área superficial molar. El producto de esa área molar superficial por la tensión superficial da la energía superficial molar. La ecuación de Eötvös es coherente en el sentido de que en el punto crítico no hay superficie de separación entre ambas fases. Siendo $T_c - T = 0$, y $V^M \neq 0$ resulta $\gamma = 0$.



R. von Eötvös (1848 – 1919)



W. Ramsay (1852 – 1916)

En 1893, William Ramsay encontró que la ecuación de Eötvös se adapta mejor a los resultados experimentales si se la expresa

$$\gamma V^{M^{2/3}} = k(T_C - 6 - T) \quad (8 - 14)$$

Esto implica que la tensión superficial se anula 6 K por debajo de la temperatura crítica, lo que está de acuerdo con el hecho experimental de que cuando se tiene un líquido en un tubo estrecho, el menisco que separa el líquido de la fase vapor desaparece a unos

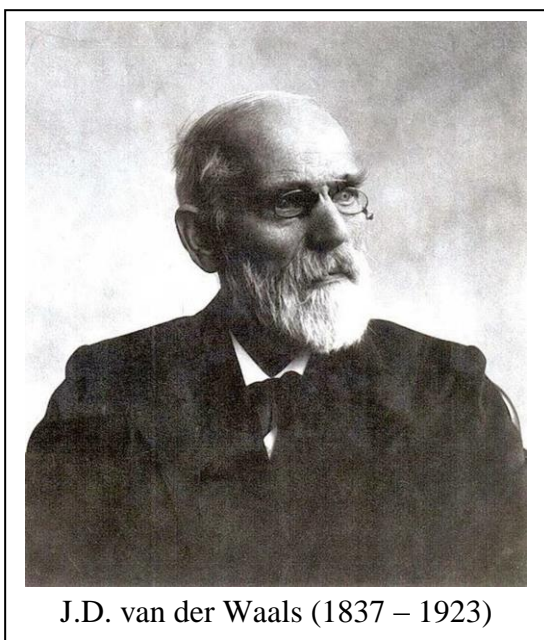
⁵ Cabe recordar que la temperatura crítica de una sustancia es aquella por encima de la cual es imposible licuar su fase gaseosa por compresión isotérmica.

6 grados por debajo de la temperatura crítica.

En 1894, Johan Diderik van der Waals, propuso la ecuación

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n$$

expresión en la que γ_0 es la tensión superficial a 20°C y el exponente n toma valores de 11/0 para la mayoría de los líquidos.



J.D. van der Waals (1837 – 1923)

De la ecuación (8 – 14) se deduce que la constante k , viene dada por la pendiente de la recta que resulta de representar la energía superficial molar en función de la temperatura. De allí que k recibe el nombre de *coeficiente de temperatura de la energía superficial molar*. Para un gran número de sustancias al estado líquido el valor de k es 2,12. Los líquidos para los cuales k tiene este valor se llaman *normales*. Otros líquidos, como el agua, el alcohol etílico y, en general, todos aquellos que forman asociaciones moleculares por puente de hidrógeno, ion – dipolo, dipolo – dipolo o por otras causas, tienen valores que no sólo son menores que 2,12 sino que, además, varían con la temperatura. Se ha intentado calcular el grado de asociación de estos líquidos, estimando que valor debería tener la masa molar para que k fuese 2,12. Pero

estudios posteriores mostraron que la asociación molecular no es la única causa que afecta el valor de k . Así, sustancias que aparentemente no presentan asociación molecular, como el nitrilo del ácido succínico, tienen valores muy bajos de k , del orden de 0,56 y otras como el triestearato de glicerilo valores muy altos: 6,0.

En cuanto a la variación de la tensión superficial con la presión, de la ecuación (8 – 4) encontramos que

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p} \right)_{A,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial A} \right)_{p,T} \quad (8 - 15)$$

Como para una forma dada, el área de superficie aumenta con el volumen, la tensión superficial en procesos reversibles, isotérmicos e isosuperficiales, siempre aumenta con el aumento de la presión.

8 – 7. Ecuación de Young – Laplace

Sea S una superficie cualquiera en la interfaz líquido – gas. Si la superficie es plana, la presión que se ejerce sobre ambas caras cuando está en equilibrio es la misma y, consecuentemente, la superficie no sufre modificaciones en su geometría., como ilustra la Figura 8 – 5 A. Pero si la superficie es curva, su desplazamiento implicará un cambio en su área (Figura 8 – 5 B).

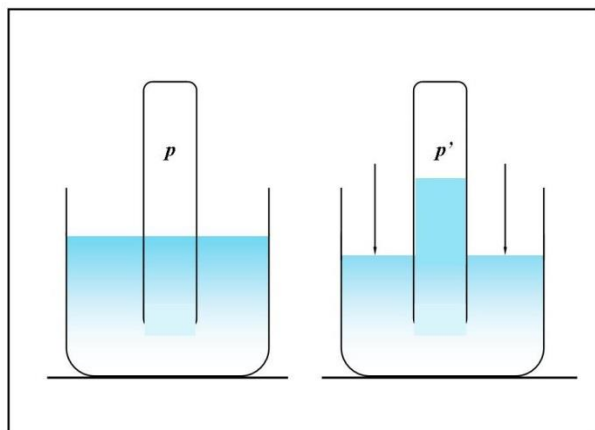


Figura 8 – 5 A

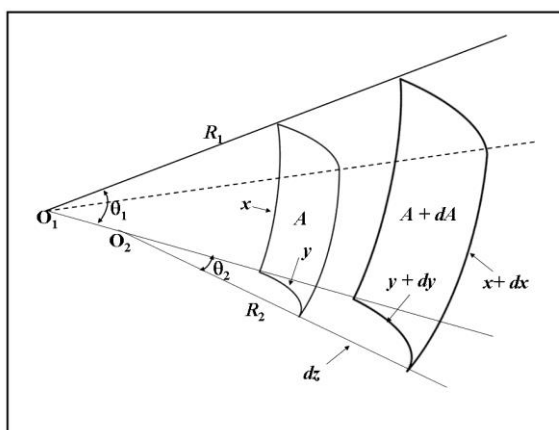


Figura 8 – 5 B

La imagen de la Figura 8 – 5A representa un aumento de la presión sobre una superficie plana, mientras que la imagen de la Figura 8 – 5 B representa un aumento de la presión sobre una superficie curva. En este caso se produce un aumento del área de la superficie.

Supongamos que el área A de la Figura (8 – 5) B es lo suficientemente pequeña como para considerar a los radios de curvatura principales R_1 (de una circunferencia con centro en O_1) y R_2 (de una circunferencia con centro en O_2) constantes para toda la superficie. Supongamos que, en virtud de una diferencia de presión, reversible e isotérmica, Δp , la superficie sufre un desplazamiento paralelo a sí misma expandiéndose una distancia infinitesimal dz . De esta manera, Δp actúa sobre el área A a lo largo de dz . Siendo A muy pequeña, se puede admitir que $A = xy$. En este caso, el trabajo realizado por la fuerza que provoca la variación de presión será

$$W' = \Delta p \, xy \, dz \quad (8 - 16)$$

Producida la expansión, la superficie en cuestión se habrá incrementado en dA , por lo que su área será $A + dA$, que expresada en función de las coordenadas será

$$A + dA = (x + dx)(y + dy) = xy + xdy + ydx + dxdy$$

Dado que los infinitésimos de segundo orden son despreciables frente a los de primer orden y como $xy = A$

$$dA = xdy + ydx \quad (8 - 17)$$

De acuerdo con la Figura 8 – 5 B, el ángulo θ_1 dado en radianes es

$$\theta_1 = \frac{x}{R_1} = \frac{x+dx}{R_1+dz}$$

de donde

$$dx = \frac{xdz}{R_1}$$

Análogamente

$$\theta_2 = \frac{y}{R_2} = \frac{y+dy}{R_2+dz}$$

y

$$dy = \frac{ydz}{R_2}$$

Reemplazando estas expresiones de dx y dy en la ecuación (8 –17)

$$dA = xydz \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Para lograr este aumento en el área de la superficie, se realiza un trabajo de tensión superficial. Este trabajo es

$$W' = \gamma dA = \gamma xydz \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (8 - 19)$$

Admitiendo que la superficie se encuentra en equilibrio mecánico, el trabajo realizado por la fuerza que provocó la diferencia de presiones debe ser igual al realizado por la tensión superficial. Por lo tanto, de las ecuaciones (8 – 16) y (8 – 19)

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (8 - 20)$$



Expresión descubierta casi simultáneamente en 1805 por Thomas Young y Pierre Simon de Laplace. Para el caso de una superficie esférica, como puede ser la de una pequeña gota de agua, $R_1 = R_2 = R$ y la (8 – 20) se reduce a

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \quad (8 - 21)$$

De la (8 – 21) se concluye que la tensión superficial en una superficie esférica de radio de curvatura R , contrabalancea una diferencia de presiones Δp manteniendo el equilibrio mecánico. La

presión ejercida del lado cóncavo de la superficie es mayor que la del lado convexo. Cuanto menor es el tamaño de la gotita, o de la burbuja, esto es, cuanto menor es el radio de curvatura R , tanto mayor será la diferencia de presiones Δp .

8 – 8. Capilaridad

Al sumergir parcialmente un tubo capilar en un líquido que “moja”, tal como el agua o el alcohol etílico, se observa experimentalmente que el nivel del líquido en el capilar comienza a elevarse respecto del nivel del líquido en el exterior hasta que, al cabo de un cierto tiempo, se alcanza el equilibrio mecánico. Recíprocamente, si el líquido no moja las paredes, como el mercurio, el nivel del mismo en el interior del capilar desciende. Ya hemos mencionado que ambos fenómenos dependen de la intensidad de las fuerzas de cohesión entre las moléculas⁶ del líquido entre sí y las fuerzas de adhesión entre las moléculas del líquido y las paredes del tubo. Cuando las fuerzas de adhesión son más intensas que las de cohesión, el líquido moja las paredes del capilar y la superficie tiende a mantenerse paralela a las paredes. El equilibrio se alcanza cuando la tendencia a mantenerse paralela a las paredes del tubo es contrarrestada por el peso de la columna emergente de líquido, en el caso de ascenso, o de la presión hidrostática en el caso de descenso capilar. Dado el carácter fluido del líquido, su superficie en el capilar, llamada menisco, tiende a curvarse hacia el centro y esa concavidad o convexidad tiene, en primera aproximación, simetría esférica.

En la Figura 8 – 6 se muestra un esquema de un capilar sumergido en un líquido que no moja. En ella se observa que en el interior del capilar, la superficie de la interfaz es convexa y está a un nivel menor que la superficie plana exterior. Las densidades de las dos fases son δ_1 y δ_2 . Sea p_1 la presión de la fase 1 sobre la superficie plana y p_2 la presión de la fase 2 sobre dicha superficie. Es condición de equilibrio para cualquier superficie plana que las presiones sobre las dos caras sea la misma, es decir, $p_1 = p_2$.

Consideremos el nivel de la superficie plana como origen del eje y que está dirigido hacia abajo (ya que las presiones se incrementan en ese sentido). Las presiones de ambas fases sobre la superficie convexa situada a una distancia h del nivel de origen son p'_1 y p'_2 . Siendo la superficie de la interfaz, aproximadamente esférica, p'_1 y p'_2 están relacionadas por la ecuación de Young – Laplace, lo que permite escribir

$$p'_2 - p'_1 = \frac{2\gamma}{R} \quad (8 - 22)$$

⁶ Usamos en general el término moléculas, aunque pueden ser también iones, solvatados o no, o agregados moleculares.

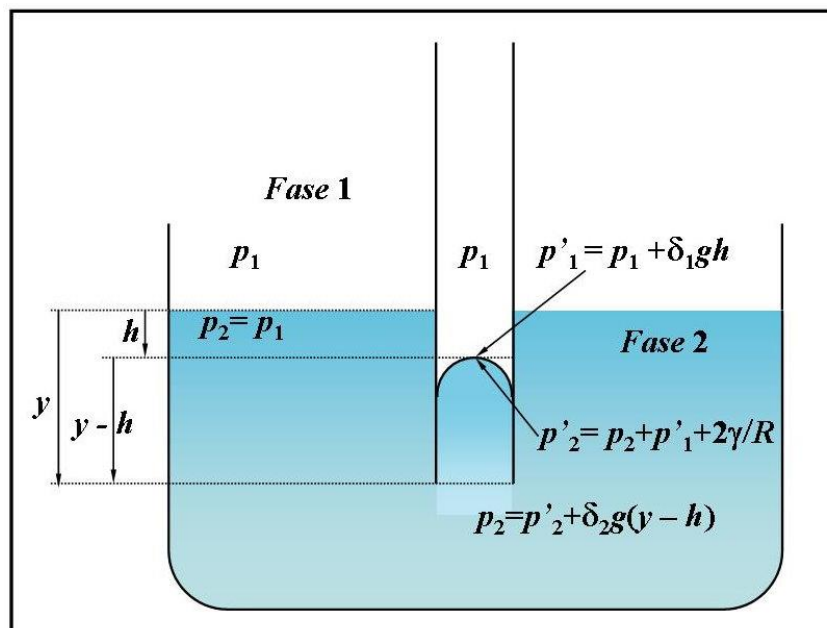


Figura 8 — 6. Capilar sumergido en un líquido que no moja

La condición de equilibrio del sistema es que a cualquier profundidad y , que esté por debajo del plano y de la superficie curva, la presión debe ser la misma. Esa igualdad de presiones a la profundidad y impone que

$$p_1 + \delta_2 g y = p'_2 + \delta_2 g (y - h) \quad (8 - 23)$$

y como

$$p'_1 = p_1 + \delta_1 g h \quad (8 - 24)$$

La (8 - 23) se transforma en

$$(\delta_2 - \delta_1) g h = \frac{2\gamma}{R} \quad (8 - 25)$$

La ecuación (8 - 25) relaciona la depresión capilar con las densidades de ambas fases, la tensión superficial y el radio de curvatura del capilar. Hemos supuesto que hay depresión capilar y que la superficie en el capilar es cóncava. Si la superficie fuese cóncava, el radio de curvatura R sería negativo, lo que hace que la depresión capilar sea negativa, o en otras palabras, que haya ascenso capilar.

Para poder utilizar la ecuación (8 - 25) en la determinación de la tensión superficial de un líquido, se requiere conocer la relación existente entre el radio de curvatura y el radio del tubo. Si llamamos r al radio del tubo y θ al ángulo que forman la pared del capilar y tangente a la superficie del líquido en la pared (ángulo de contacto), su relación con R se obtiene de la siguiente manera (Figura 8 - 7)

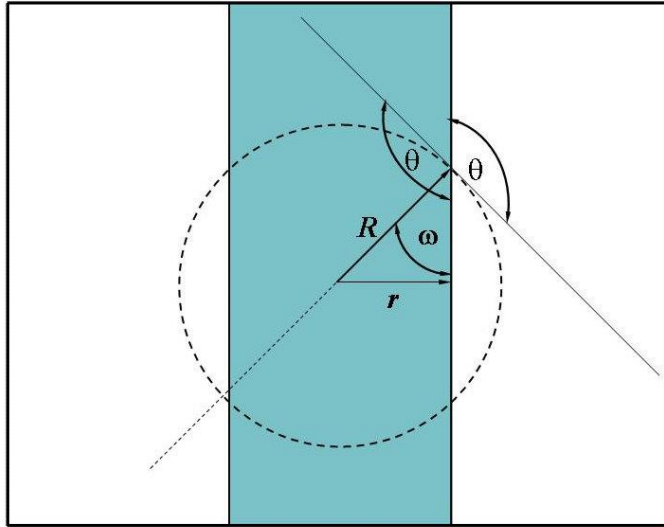


Figura 8 – 7. Determinación del ángulo de contacto

$$\frac{r}{R} = \text{sen } \omega = -\text{sen } (\theta - 90^\circ) = -\text{cos } \theta$$

de donde

$$R = -\frac{r}{\text{cos } \theta} \quad (8 - 26)$$

si reemplazamos este valor de R en la (8 – 25) y reordenamos

$$\gamma \text{cos } \theta = -\frac{gr}{2}(\delta_2 - \delta_1)h$$

y reemplazando $-h$ por H , que es el ascenso capilar, se elimina el signo negativo; quedando

$$\gamma \text{cos } \theta = \frac{gr}{2}(\delta_2 - \delta_1)H \quad (8 - 27)$$

Si el ángulo de contacto θ es menor de 90° , H es positivo, es decir, el menisco es cóncavo y hay un ascenso capilar. Si el ángulo de contacto es mayor de 90° , $H < 0$, y el menisco es convexo, esto es, hay descenso capilar.

La determinación experimental de los ángulos de contacto requiere de instrumental muy preciso. Si ello no se dispone, se emplea un capilar muy estrecho de radio conocido. En este caso, el ángulo de contacto puede considerarse cero, con lo que, para $\text{cos } \theta = 1$, la (8 – 27) se reduce a

$$\gamma = \frac{gr}{2}(\delta_2 - \delta_1)H$$

De este modo midiendo H se determina la tensión superficial del líquido.

8 – 9. Ecuación de Kelvin

Consideremos un sistema constituido por un líquido en equilibrio con su vapor. En este caso, la presión de la fase gaseosa es la presión de vapor. Como el sistema se encuentra en equilibrio, los potenciales químicos en ambas fases deben ser iguales, o sea

$$\mu_{LIQ} = \mu_{VAP} \quad (8 - 28)$$

Si se efectúa en forma reversible una variación infinitesimal dp de la presión manteniendo constante la temperatura y si la presión de vapor es lo suficientemente baja como para considerar comportamiento ideal

$$d\mu_{LIQ} = \bar{V}_{LIQ} dp_{LIQ}$$

$$d\mu_{VAP} = RT d \ln p$$

En esas condiciones, para una variación finita entre dos estados cualesquiera 1 y 2, la variación del potencial químico del líquido será

$$\mu_{(2)LIQ} - \mu_{(1)LIQ} = \bar{V}_{LIQ} [p_{(2)LIQ} - p_{(1)LIQ}] \quad (8 - 29)$$

Ya que a las presiones a las cuales el vapor se comporta como ideal los líquidos pueden considerarse incompresibles. La variación del potencial químico del vapor será

$$\mu_{(2)VAP} - \mu_{(1)VAP} = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (8 - 30)$$

Si el sistema continua en equilibrio, sigue siendo válida la (8 – 28) y

$$\bar{V}_{LIQ} [p_{(2)LIQ} - p_{(1)LIQ}] = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (8 - 31)$$

Si la superficie es plana $p_{(1)LIQ} = p_1$ y $p_{(2)LIQ} = p_2$. En cambio, si por efecto de la variación de la presión la superficie se curva, de acuerdo con la (8 – 20)

$$p_{(2)LIQ} - p_1 = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

En particular, si por efecto de la variación de la presión se forma una gota de radio r

$$p_{(2)LIQ} - p_1 = \frac{2\gamma}{r}$$

y

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\bar{V}_{LlQ}}{RT} \frac{2\gamma}{r}$$

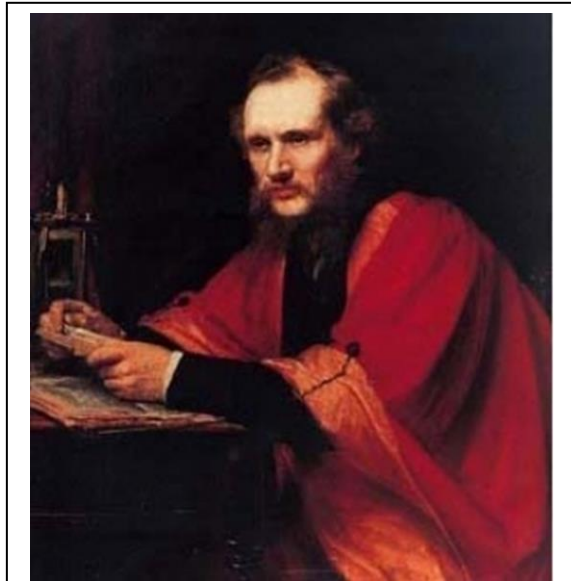
que se suele escribir en forma general

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\bar{V}_{LlQ}}{RT} \frac{2\gamma}{r} \quad (8 - 34)$$

Donde p es la presión de vapor correspondiente a la curvatura $1/r$ y p_0 es la presión de vapor normal cuando la superficie es plana (curvatura cero). La ecuación (8 - 34) fue deducida por William Thomson, Lord Kelvin of Largs y muestra que un líquido tendrá presión de vapor mayor cuando se presente en pequeñas gotas que cuando se encuentre formando una superficie plana. Ese aumento de la presión de vapor fue verificado experimentalmente para un gran número de líquidos.

Si M es la masa molar y δ la densidad el volumen molar es M/δ . Para el agua a 298 K, $M = 18,0 \text{ g/mol}$, $\delta = 1,0 \text{ g/ml}$ y $\gamma = 72,75 \text{ poise}$. Reemplazando estos valores en la ecuación (8 - 34)

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{1,08 \times 10^{-7} \text{ cm}}{r}$$



W. Thomson, Lord Kelvin (1824 - 1907)

Los valores de p/p_0 como función de r se dan en la tabla 8 - 2

p / p_0	$R (m)$
1,001	10^{-6}
1,011	10^{-7}
1,110	10^{-8}
2,84	10^{-9}

Tabla 8 - 2. Variación de la presión de vapor del agua con el radio de la gota a 298 K ($p_0 = 23,756 \text{ torr}$)

Las gotas de 10^{-9} m de radio incrementan 2,8 veces la presión de vapor. Una gota de ese tamaño contiene alrededor de 100 moléculas en su interior. Esto significa que si comprimimos vapor de agua en ausencia de líquido, podemos aumentar hasta 2,8 veces su presión de saturación antes que se encuentre en equilibrio con gotas que contienen alrededor de 100 moléculas en su interior. Por lo tanto, en ausencia de cualquier partícula que actúa como iniciador de un proceso de nucleación que

provoque la condensación, puede lograrse una considerable sobresaturación enfriando el vapor saturado por expansión adiabática. Este efecto se utiliza en las cámaras de niebla de Wilson para capturar destellos de partículas cargadas. Al pasar una partícula cargada, iones, o quarks con carga, a través de la cámara de niebla estas actúan como núcleos sobre los cuales condensan las gotas de agua, dejando un rastro que muestra la trayectoria de la partícula y que puede ser fotografiado.

Un fenómeno basado en el mismo principio ocurre con las nubes. En ellas el vapor de agua se encuentra en equilibrio metaestable con microgotas. Si se envía un cohete conteniendo AgI que desparrame esta sal sobre las nubes bajas, los cristales de actuarán como núcleos de condensación. Además, al hidratarse en forma endotérmica, disminuyen la temperatura de su entorno favoreciendo aún más la condensación, lo que provoca un aumento considerable de las gotas, que a su vez, bajan la presión de vapor y caen en forma de lluvia. Este proceso se conoce como “siembra de nubes”.

8 – 10. Tensión superficial de soluciones

Hasta ahora hemos considerado la tensión superficial en sustancias puras. Cuando en un líquido se disuelve otra sustancia en la gran mayoría de los casos la tensión superficial varía.

Entre las sustancias que disminuyen la tensión superficial del agua se encuentran los alcoholes y muchos compuestos orgánicos que contienen grupos hidrofílicos hidroxilo ($-\text{OH}$) y carboxilo ($-\text{CO.OH}$) o grupos hidrofóbicos no polares como las cadenas hidrocarbonadas de compuestos ligeramente solubles que al repeler el agua disminuyen el trabajo para llevar a las moléculas hacia la superficie. En consecuencia, las moléculas se acumulan en la superficie disminuyendo las fuerzas de cohesión entre las moléculas de agua lo que provoca el descenso de la tensión superficial.

Las sales iónicas, en general, incrementan la tensión superficial de sus soluciones acuosas debido a la fuerte interacción ión – dipolo. Las asociaciones ión – dipolo atraen a las moléculas superficiales hacia el interior de la solución lo que se traduce en un aumento de la tensión superficial. En estas soluciones, la región interfacial es más pobre en soluto que el interior.

El proceso mediante el cual se logra que la concentración interfásica de un componente en una fase sea distinta a la concentración del mismo componente en el interior de esa fase se llama adsorción. Cuando la concentración de soluto en la interfase es mayor que en el interior, el proceso se denomina adsorción positiva, en cambio, cuando la concentración de soluto es menor en la interfase se llama adsorción negativa. La adsorción no solo ocurre en interfases sólido – gas, también se verifica en interfases líquido – líquido, sólido – líquido y sólido – gas.

8 – 11. Agentes tensioactivos

Las sustancias que producen adsorción positiva, es decir, las que se adsorben en la superficie, disminuyen la tensión superficial del líquido. Esas sustancias se denominan agentes tensioactivos. En la gran mayoría de los casos, los agentes tensioactivos son moléculas que tienen una parte definitivamente no polar y otra parte de carácter polar. La porción de la molécula de agente tensioactivo que provoca la disminución de la tensión superficial puede tener carga eléctrica positiva o negativa o ser neutra. En función de esas características, los agentes tensioactivos se clasifican en catiónicos, aniónicos y no – iónicos. En la tabla 8 – 3. se dan algunos ejemplos de estos tipos de tensioactivos

Catiónicos	Aniónicos	No iónicos
clorhidrato de laurilamina	estearato de sodio	Ésteres del polietilenglicol
bromuro de trimetilcetilamonio	oleato de sodio	Alcoholes alquilarilpolietéricos
Cloruro de dioctadecilmetilamonio	laurilsulfato de sodio	oleamida
cloruro de acetilcolina	laurilbencenosulfonato de sodio	nonilfenol
acetato de succinilcolina	α - alquilnaftalensulfonato de sodio	Monoésteres de la glicerina con ácidos grasos superiores

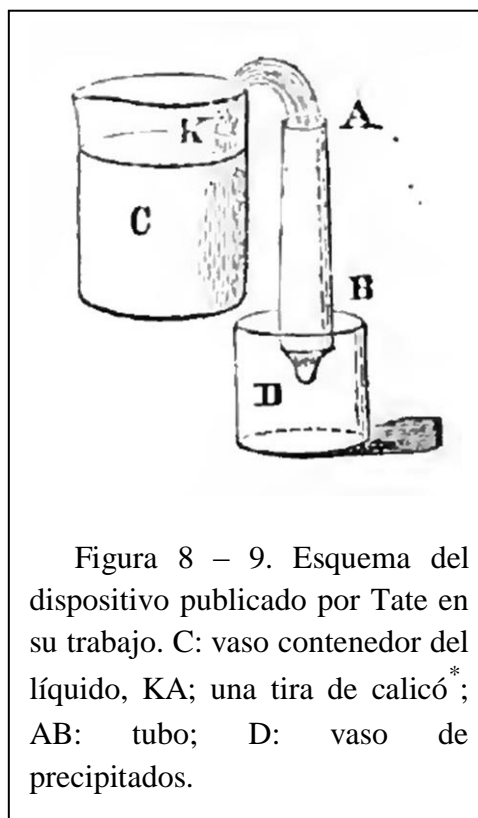
Tabla 8 – 3. Clasificación y ejemplos de agentes tensioactivos

8 – 12. La ley de Tate

En 1864, Thomas Tate, como resultado de sus experimentos con el agua, enunció tres generalizaciones empíricas, mediante las cuales se podría estimar el peso de una gota de líquido que cae desde un tubo:

1) *Manteniendo constantes todas las demás propiedades, el peso de una gota de líquido que cae desde un tubo es proporcional al diámetro del tubo en el que se formó.*

2) *Manteniendo constantes todas las demás propiedades, el peso de una gota de líquido que cae desde un tubo es proporcional al peso de líquido que se elevaría en ese tubo por capilaridad.*



3) *Manteniendo constantes todas las demás propiedades, el peso de una gota de líquido que cae desde un tubo, disminuye por el aumento de la temperatura.*

De sus resultados experimentales con gotas de agua cayendo desde un tubo de 0,3 pulgadas de diámetro, encontró que los pesos de las gotas disminuían en una relación dada por $w_2 - w_1 = k(0,0018(t^\circ\text{F} - 40^\circ\text{F}))$, en la que k es una constante. Experimentando con tubos de otros diámetros obtuvo una fórmula más general para la relación entre el peso de la gota, la temperatura fahrenheit y el diámetro, D , del tubo (en pulgadas)

$$w = \{5 \cdot 5 - 0,006(t - 40)\}D.$$

Todos los experimentos de Tate⁷ se realizaron con tubos de vidrio de paredes delgadas. Los diámetros de los tubos variaban entre 0,1 a 0,7 pulgadas. Los pesos de las gotas fueron calculados a partir de la medición de cinco a diez gotas de líquido que caían a intervalos de 40 segundos en un recipiente previamente pesado. Tal como se conoce actualmente, la llamada "Ley de Tate" parece ser una síntesis de las dos primeras generalizaciones empíricas de Tate. La expresión analítica de esta ley es

$$w = 2\pi r\gamma \quad (8 - 36)$$

En esta expresión, w es el peso de la gota, r el radio de la superficie circular por donde cae la gota y γ el coeficiente de tensión superficial.

Tate también encontró que para líquidos de igual densidad cayendo desde un mismo tubo y a la misma temperatura, el peso de la gota variaba con la naturaleza del líquido. Así a 40°F y en un tubo de 0,3 pulgadas de diámetro, el peso de una gota de agua fue 2,84 granos⁸, los pesos de las gotas de una solución de cloruro de sodio ($\delta_{relativa} = 1,190$) era 3,30 granos y los pesos de soluciones de igual densidad relativa al agua eran: para el azúcar: 3,06 granos, para el Na₂CO₃: 3,00 granos, para el MgSO₄: 2,97 granos; para el HNO₃: 2,58 granos; para el ácido sulfúrico: 2,30 granos.

Trabajando con soluciones de cloruro de sodio a distintas concentraciones, encontró que *en diferentes soluciones de cloruro de sodio (y otras sales neutras) el incremento o aumento en el peso de la gota está en proporción al peso de la sal seca disuelta.*

8 – 13. Determinación de la tensión superficial

Los métodos para la determinación de la tensión superficial o de la tensión interfacial líquido – gas se clasifican en estáticos y dinámicos.

⁷ **Tate, T.:** "On the magnitude of a drop of liquid formed under different circumstances", *Philosophical Magazine* 27(181): 176-180.

* Calicó era una tela liviana de algodón parecida al percal.

⁸ 1 grano \equiv 0,647989 gramos.

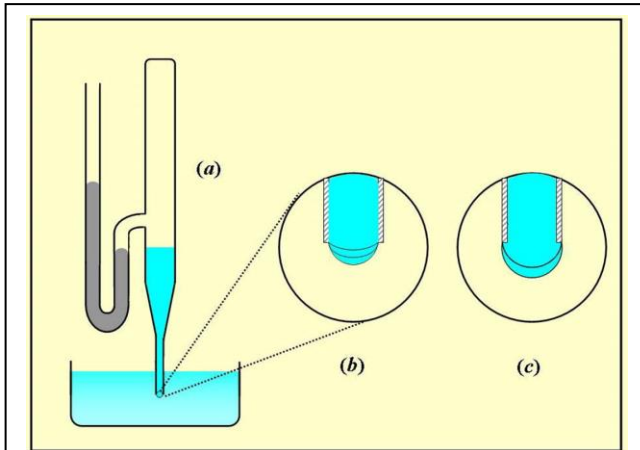


Figura 8 – 8. (a) Método de la presión máxima de burbuja. (b) crecimiento de la burbuja cuando el líquido moja las paredes del capilar. (c) ídem cuando el líquido no moja las paredes del capilar.

8 – 8 (a)]. A medida que la presión aumenta, el radio de la burbuja disminuye tendiendo a un mínimo que corresponde a una burbuja semiesférica.

De acuerdo con la ecuación de Young – La place, cuando R es un mínimo, Δp es máxima. En el caso en que el líquido moje las paredes del capilar [Figura 8 – 8 (b)] este valor mínimo de R es el radio del capilar. Cuando el líquido no moja las paredes del tubo, R es igual al radio externo del capilar [Figura 8 – 8 (c)].

En este método, se mide la presión máxima aplicable en el tubo sin que ocurra el desprendimiento de la burbuja en la extremidad. Esta presión máxima está dada por

$$p_{max} = (\delta_{LIQ} - \delta_{GAS})g(h + R) + 2(\gamma + R) \quad (8 - 35)$$

ecuación que permite calcular el valor de γ . Este es uno de los métodos más convenientes para la determinación de la tensión superficial. Si se desean valores más exactos aún, se introducen correcciones a la ecuación (8 – 35) que toman en consideración el hecho de que las burbujas no son exactamente semiesféricas.

Método del anillo o de la balanza de Pierre Lecomte du Noüy. En este método, cuyo esquema se ilustra en la Figura 8 – 9, se determina el valor de la tensión superficial midiendo la fuerza necesaria para arrancar un anillo de platino e iridio de la superficie de un líquido. Para ello se emplea una balanza de torsión (Figura 8 – 9), consistente en un alambre de acero a uno de cuyos extremos se mantiene fijo a una pieza metálica accionada por tres tornillos (A , B y C) que sirven

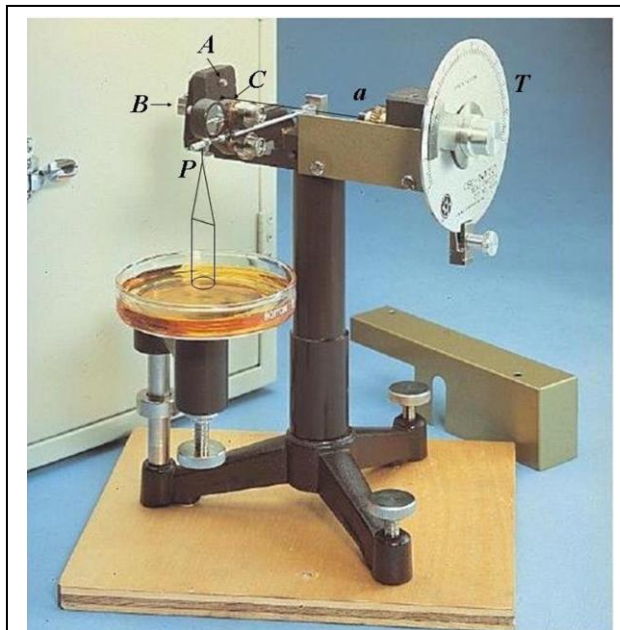


Figura 8 – 9. Balanza de du Noüy

Entre los estáticos podemos mencionar

Método de la ascensión capilar. Si se usa un capilar de radio muy pequeño, se puede considerar que el menisco es hemisférico y se puede aplicar la ecuación (8 – 27). En determinaciones más precisas al valor de h se le introduce un factor de corrección $R/3$ que toma en consideración el carácter no plano del menisco.

Método de la presión máxima de burbuja. Este método consiste en aplicar una presión creciente en un capilar de manera que forme una burbuja en una de sus extremidades [Figura

para modificar la tensión del alambre de modo tal de establecer el "cero" de la balanza. El otro extremo del alambre está unido a un dial graduado (T) que se acciona mediante un tornillo (D). El alambre a está ligado a una palanca P de cuyo extremo pende el anillo de platino e iridio.

La fuerza total que mide la balanza es la del peso del anillo más la fuerza debida a la tensión superficial. Esta última es igual a la longitud del anillo multiplicada por la tensión superficial (que equivale a la fuerza por unidad de longitud). La longitud es el doble que la circunferencia del anillo ya que el líquido está en contacto tanto con el interior como con el exterior del anillo. Por lo tanto, la fuerza total que determina la balanza será



P. L. du Noüy (1883 – 1947)

$$F_{TOTAL} = F_{ANILLO} + 2 \times 2\pi R\gamma \quad (8 - 36)$$

Este método requiere de un factor de corrección empírico f que tome en cuenta la forma del líquido elevado y el hecho de que el diámetro del alambre de torsión no es cero. Por ello la ecuación (8 – 36) toma la forma

$$F_{TOTAL} = F_{ANILLO} + 2 \times 2\pi R\gamma f \quad (8 - 37)$$

Para evitar errores en la determinación de γ se debe tener en cuenta:

- Que el anillo esté sobre un único plano horizontal.
- Que el diámetro del recipiente conteniendo el líquido sea lo suficientemente grande de modo que la curvatura de la superficie líquida no afecte la forma de la columna líquida.
- Que el anillo sólo se mueva en dirección vertical.
- Que el anillo tenga una curvatura estrictamente circular

Hoy en día se dispone de tablas de f para una gran cantidad de líquidos. Con estos factores de corrección se pueden determinar tensiones superficiales con errores menores al 0,3 %, lo que hace que el método del anillo sea el más empleado, sobre todo en los laboratorios industriales.

Método del estalagmómetro. Consiste en provocar la formación de gotas en el extremo de un tubo vertical. El peso de la gota en el instante en que se separa del tubo, depende del radio del tubo y de la tensión superficial del líquido. En ese instante, el peso tiene el mismo valor numérico que la fuerza que origina la tensión superficial. Por lo tanto

$$w = 2\pi r\gamma$$

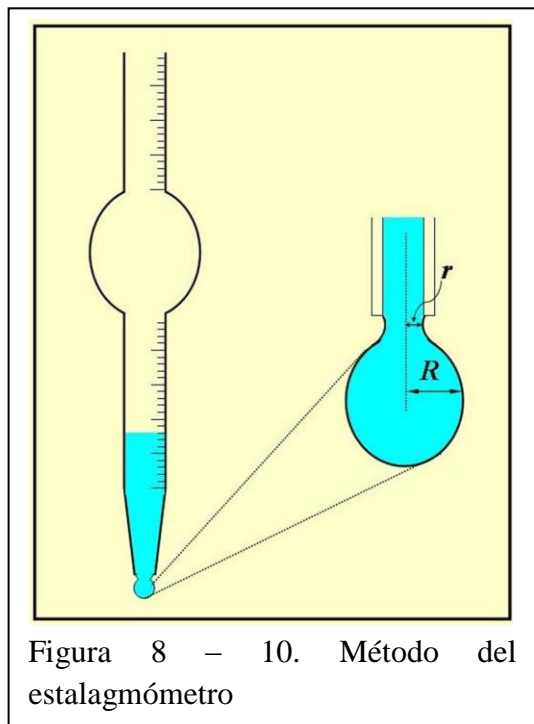


Figura 8 – 10. Método del estalagmómetro

donde r es el radio del tubo (Figura 8 – 10). Para un líquido dado a una determinada temperatura el radio R de la gota será proporcional al radio del tubo: $R \sim r$, que se puede escribir

$$r = kR$$

Por lo que el peso vendrá dado por

$$w = 2\pi kR\gamma$$

La ley de Tate establece que para un radio del tubo y a una temperatura dada el peso de la gota es proporcional a su tensión superficial.

En la práctica se hace caer un número determinado de gotas a intervalos regulares, para que su peso promedio minimice los posibles errores experimentales

y los resultados se comparan con los de un líquido cuya tensión superficial es conocida. A partir de la proporcionalidad mencionada, si el peso promedio w_1 de una gota de un líquido cuya tensión superficial γ_1 se quiere determinar y el peso promedio w_2 de una gota de un líquido cuya tensión superficial γ_2 se conoce, se aplica la ecuación

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

*Método de la placa de Wilhelmy*⁹. En este método se emplea una lámina delgada de mica o de platino rugoso inmersa en el líquido y suspendida del brazo de una balanza (Figura 8 – 11). Se determina el peso necesario para arrancar la lámina del líquido.

⁹ Desarrollado en 1850 por Ludwig Ferdinand Wilhelmy (1812 - 1864)

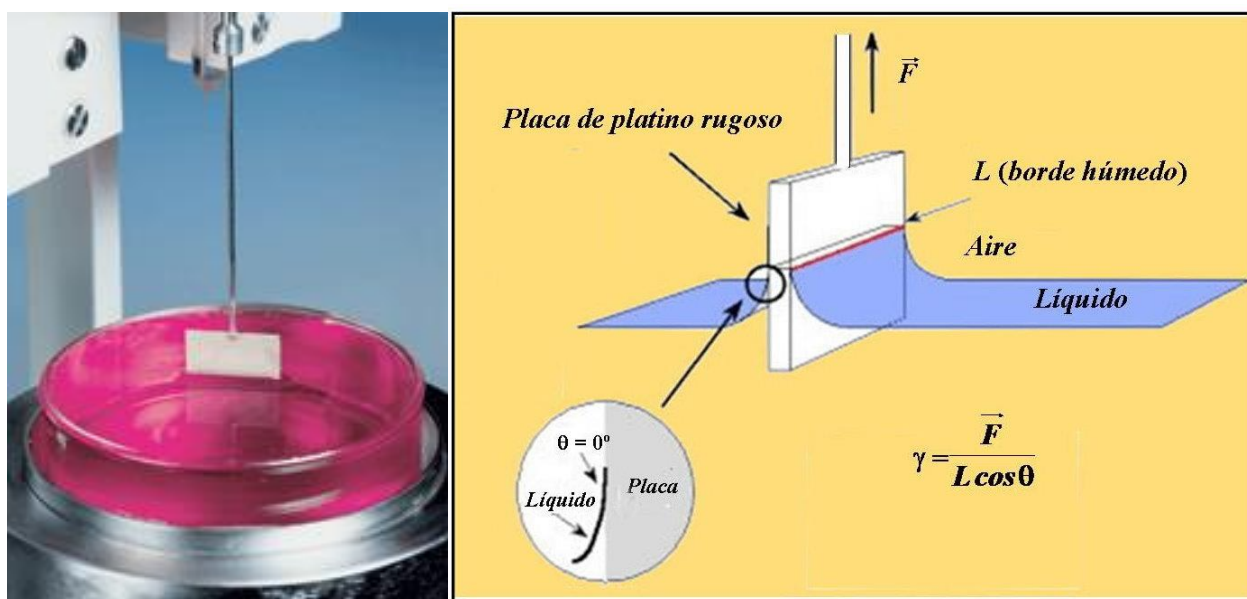


Figura 8 – 11. Método de la placa de Wilhelmy para determinar tensión superficial

8 – 14. Tensión interfacial entre dos líquidos

Las consideraciones hechas para la interfase líquido – gas, pueden ser extendidas a la interfase líquido – líquido. Estas interfases se generan al poner en contacto dos líquidos α y β inmiscibles o parcialmente miscibles entre sí. En esas condiciones, una molécula que se encuentre en la interfase estará sometida por un lado a la atracción de las moléculas de la fase α y por el otro a la atracción de la fase β . Las dos fuerzas de atracción actúan en sentido opuesto y en la mayoría de los casos la tensión interfacial $\gamma^{\alpha\beta}$ presenta un valor intermedio entre las tensiones superficiales individuales. Así, por ejemplo, la tensión interfacial del sistema agua – benceno a 293 K es $35,0 \text{ Nm}^{-1}$ valor intermedio entre la del agua, $72,75 \text{ Nm}^{-1}$ y la del benceno $28,86 \text{ Nm}^{-1}$. Cuando las moléculas de uno de los líquidos, por ejemplo el β , contienen grupos polares y el otro líquido, α , es agua, cuyas moléculas son también polares, habrá una interacción fuerte entre los dos tipos de moléculas. Esa interacción actuará en sentido de acumular las moléculas del líquido β en la interfase. Además de acumularse en la interfase, las moléculas se dispondrán de modo que la extremidad polar se oriente hacia la fase acuosa. Como consecuencia, la tensión interfacial presentará un valor inferior a las dos tensiones superficiales. Por ejemplo, a 293 K, la tensión interfacial del sistema *n*-butanol – agua es $1,6 \text{ Nm}^{-1}$, mientras que la tensión superficial del *n*-butanol a esa temperatura es $24,6 \text{ Nm}^{-1}$. En la tabla 8 - 4 se dan los valores de la tensión interfacial del agua con algunos líquidos y la tensión superficial (líquido - vapor) de esas sustancias.

Líquido	$\gamma \times 10^3 \text{ (Nm}^{-1}\text{)}$	$\gamma^{\alpha\beta} \times 10^3 \text{ (Nm}^{-1}\text{)}$
agua	72,75	
<i>n</i> – hexano	18,4	51,1
<i>n</i> - octano	21,8	50,8
Tetracloruro de carbono	28,95	45,1
benceno	28,86	35,0
éter etílico	17,01	10,7
<i>n</i> – butanol	24,6	1,6
acetato de etilo	23,9	6,8
anilina	42,9	45,8
nitrobenzeno	43,9	26,0

Tabla 8 – 4. Tensiones superficiales de algunos líquidos y tensiones interfaciales de los mismos en contacto con agua a 293 K

8 – 15. Adhesión y cohesión

Dada la atracción existente entre las moléculas de dos fases líquidas en contacto, se requiere realizar un trabajo para separarlas. El trabajo por unidad de área de contacto se llama *trabajo de adhesión*. Cuando se destruye una interfaz líquido – líquido, separando ambas fases, cada una de ellas forma una nueva interfaz líquido – aire. De aquí que el trabajo de adhesión, a presión y temperatura constantes, venga medido por

$$\Gamma_{\text{adhesión}} = \gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta} - \gamma_{\alpha\beta} \quad (8 - 38)$$

Se denomina *trabajo de cohesión* al trabajo involucrado en el proceso de separar en dos partes una columna de área unitaria. Como en esa operación se forman dos superficies líquido – aire, cada una de ellas de área unitaria, el trabajo de cohesión será

El *trabajo de cohesión* es el trabajo que debe realizarse, en condiciones isotérmicas e isobáricas, para separar reversiblemente una columna de líquido, perpendicularmente a su eje y formar dos nuevas superficies, cada una de ellas de área unitaria. Ese trabajo es numéricamente igual a dos veces la tensión superficial del líquido.

$$\Gamma_{\text{cohesión}} = 2\gamma \quad (8 - 39)$$

En la tabla 8 – 5 se dan algunos valores del trabajo de cohesión de algunos líquidos y del trabajo de adhesión cuando la otra fase es agua.

Sustancia	$\Gamma_{\text{cohesión}}$	$\Gamma_{\text{adhesión}}$
Agua	145,5	–
n - hexano	16,8	40,2
n - octano	43,6	43,8
Tetracloruro de carbono	53,6	54,5
Benceno	57,8	66,7
Nitrobenceno	87,8	90,7
n-butanol	49,2	95,8

Tabla 8 – 5. Trabajos de adhesión y cohesión de algunas sustancias

8 – 16. La ecuación de adsorción de Gibbs

Las tensiones superficiales de las soluciones difieren generalmente de las que corresponden a los respectivos solventes puros. Según la naturaleza del soluto, los desvíos pueden ser positivos o negativos, esto es, puede haber adsorción negativa o positiva del soluto en la fase superficial lo que modificará la tensión interfacial.

Si tenemos dos líquidos α y β no miscibles en contacto, entre ellos habrá una interfase de propiedades variables que tendrá un cierto espesor, por encima y por debajo de la cual las propiedades intensivas de cada líquido permanecen constantes. Esto se representa en la Figura 8 – 12A donde las superficies AA' y BB' separan a la interfase de las respectivas fases. En esa interfase de espesor finito hay partículas (iones, moléculas) que interactúan con las partículas de cada fase mediante interacciones dipolo - dipolo, ión - dipolo, lo que afecta la estructura de cada fase. Esto hace tan complicado su estudio que resulta más conveniente recurrir a una abstracción, en la que se supone que la superficie de separación entre las dos fases α y β es una superficie geométrica, es decir, un plano bidimensional, (que identificamos con SS' en la Figura 8 – 11 B). Todas las propiedades de la fase α serían idénticas en todos los puntos de la cara superficial superior de SS' y todas las propiedades de la fase β serían idénticas en todos los puntos de la cara superficial inferior de SS'. Esta superficie está ubicada dentro de la interfase y es paralela a las superficies AA' y BB' y se la denomina fase de superficie o fase interfacial a la que indicamos con la letra σ .

Dado que el trabajo de expansión de la superficie depende del área de la misma y no de su posición, no importa en qué lugar, entre las dos fases, esté ubicada la fase de superficie.

Para que α y β sean homogéneas, suponemos que todos los excesos o defectos de los componentes que hay en interfase real se acumulan en esta imaginaria fase de superficie.

Para un componente i se considerará que su concentración en cada fase, $c_{\alpha i}$ y $c_{\beta i}$ es constante y su concentración en fase de superficie $c_{\sigma i}$ será tal que se cumpla con la conservación de la masa

$$n_i = n_{i\alpha} + n_{i\beta} + n_{i\sigma} \quad (8-40)$$

Evidentemente el término $n_{i\sigma}$ será positivo cuando haya un exceso del componente i en la interfase.

Si llamamos A al área de la superficie de la fase superficial, la relación

$$\Gamma_i = \frac{n_{i\sigma}}{A} \quad (8-41)$$

fue llamada por Josiah Willard Gibbs exceso superficial. Γ_i tiene las dimensiones de número de moles por unidad de superficie y por ello se la llama también *concentración superficial*. Su magnitud dependerá de la ubicación (arbitraria) de la fase superficial y puede ser positivo o negativo de acuerdo con el signo que le corresponda a $n_{i\sigma}$ según la (8-40).

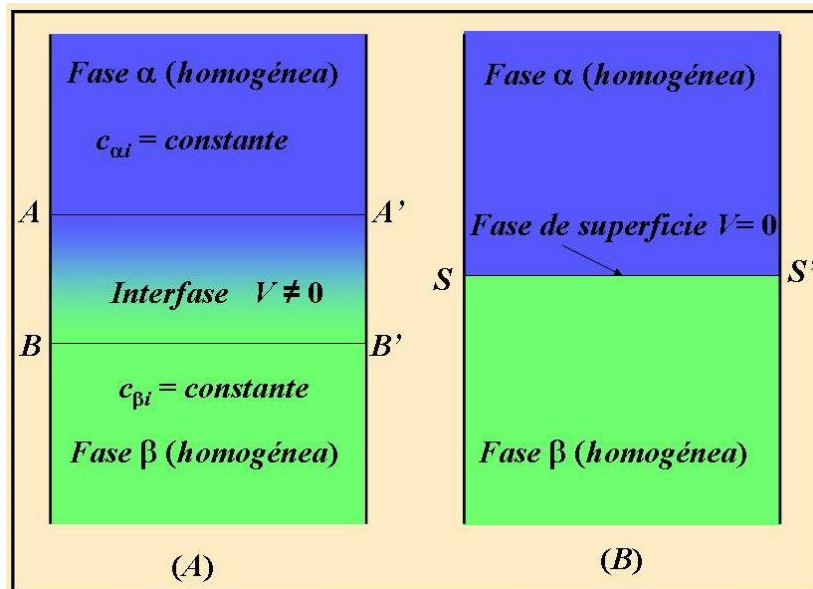


Figura 8 — 11 Interfase entre dos líquidos en contacto

La Termodinámica nos dice que para una fase formada por varios componentes, es válida la ecuación de Gibbs – Duhem

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (2-10)$$

Tratándose de una fase de superficie, debemos adicionar a esta ecuación un término que represente la variación de la energía libre con el área de la fase

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} = G_T \quad (8-5)$$

Teniendo en cuenta que el volumen de la fase de superficie $V_\sigma = 0$; la ecuación de Gibbs – Duhem toma la forma

$$dG_\sigma = \gamma dA - SdT + \sum \mu_i dn_{\sigma i} \quad (8 - 42)$$

pues en el equilibrio, los potenciales químicos de cada componente son iguales en todas las fases.

$$\mu_{\sigma i} = \mu_{\alpha i} = \mu_{\beta i}$$

A temperatura constante, la (8 – 42) toma la forma

$$dG_\sigma = \gamma dA + \sum \mu_i dn_{\sigma i} \quad (8 - 43)$$

cuya integración a tensión superficial y potencial químico constantes

$$G_\sigma = \gamma A + \sum \mu_i n_{\sigma i} \quad (8 - 44)$$

Si diferenciamos esta ecuación encontramos que

$$dG_\sigma = \gamma dA + A d\gamma + \sum \mu_i dn_{\sigma i} + \sum n_{\sigma i} d\mu_i \quad (8 - 45)$$

Ecuación que comparada con la (8 – 43) no lleva a

$$\sum n_{\sigma i} d\mu_i + A d\gamma = 0 \quad (8 - 46)$$

Dividiendo la ecuación (8 – 46) por A y teniendo en cuenta la definición de exceso superficial

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (8 - 47)$$

La (8 — 47) es conocida como *ecuación de adsorción de Gibbs*. Esta ecuación establece una relación entre la tensión interfacial y el exceso superficial.

8 – 17. Exceso interfacial relativo

Para un sistema de dos componentes en equilibrio a temperatura, presión y superficie constantes, la ecuación de adsorción de Gibbs puede escribirse

$$d\gamma + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = 0 \quad (8 - 48)$$

donde μ_1 y μ_2 son los potenciales químicos de los respectivos componentes (recuérdese que si el sistema está en equilibrio el potencial químico de cada componente en cada fase es igual su potencial químico en la fase de superficie). Γ_1 y Γ_2 dependerán de la posición arbitraria elegida para la superficie geométrica. Sobre esta base, se puede localizar la posición de la superficie geométrica de manera tal que el exceso superficial de uno de los componentes sea cero. Para el caso particular de soluciones diluidas se escoge la posición de modo tal que Γ_1 , el exceso superficial del solvente, sea nulo. En este caso, la (8 – 48) se reduce a

$$d\gamma + \Gamma_2 d\mu_2 = 0$$

y

$$\Gamma_2 = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_T \quad (8 - 49)$$

Como el potencial químico del soluto se puede expresar

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$$

se tiene

$$\Gamma_2 = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_2} \right)_T$$

o

$$\Gamma_2 = - \frac{a_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_2} \right)_T \quad (8 - 50)$$

Si la solución es diluida o ideal, puede sustituirse la actividad del soluto por su concentración

$$\Gamma_2 = - \frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_T \quad (8 - 51)$$

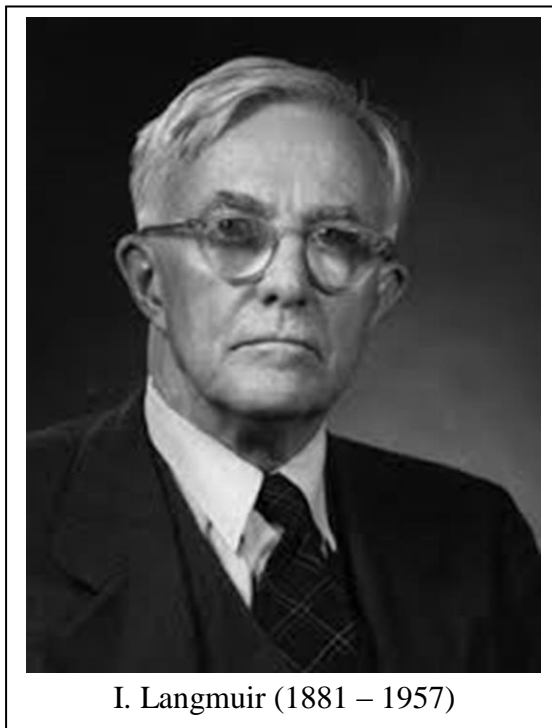
Las ecuaciones (8 – 48), (8 – 49), (8 – 50) y (8 – 51) se mencionan en la bibliografía también como *ecuación de adsorción de Gibbs*.

Estas ecuaciones relacionan el exceso de superficie de soluto con la variación que se produce en la tensión superficial de la solución cuando varía la actividad (o concentración). Si un aumento en la concentración de soluto provoca una disminución de la tensión interfacial $(\partial\gamma/\partial c)_T < 0$; Γ_2 será positivo, de modo que habrá un exceso real de soluto en la superficie. Dicho de otra manera: tiene lugar adsorción de soluto en la superficie. Si, en cambio, $(\partial\gamma/\partial c)_T > 0$; Γ_2 será negativo y, consecuentemente, habrá un defecto de soluto en la superficie, fenómeno que se conoce como *adsorción negativa*.

8 – 18. Películas superficiales

Si dejamos caer unas gotas de aceite sobre una cuba conteniendo agua, observamos que las gotas comienzan a extenderse sobre la superficie formando una capa muy delgada. Bajo condiciones adecuadas esta capa se adelgaza hasta hacerse monomolecular. Este fenómeno ha dado lugar a una amplia gama de experimentos que van desde mediciones de tensión superficial hasta determinaciones de masas moleculares relativas. Uno de los experimentos clásicos es el de Irving Langmuir destinado a medir la presión superficial que ejerce una capa monomolecular.

Entre las moléculas presentes en la capa monomolecular ocurren distintas interacciones. De entre ellas, la principal es la repulsión. En virtud de esta repulsión se produce un descenso de la tensión superficial. Si la disminución de la tensión superficial es debida a la repulsión de las moléculas, ella puede ser medida mediante la resistencia que la capa opone a la compresión lateral. Esta resistencia se denomina presión de superficie o presión interfacial. Para su determinación, Langmuir desarrolló un aparato llamado balanza de película o balanza de Langmuir, cuyo esquema se representa en la Figura 8 – 12. Esta consiste en una cubeta poco profunda que se llena con agua hasta el borde. En el centro se agrega una gota de una solución diluida de ácido esteárico ($C_{17}H_{33}CO.OH$)¹⁰ en benceno. El benceno se evapora y la gota se extiende. La capa es contenida por una barrera móvil (B) y un flotador fijo (A) que está conectado a una balanza de torsión. El área disponible para la película puede ser variada moviendo la barrera B. Al mover la barrera B hacia A, el área de la película se reduce hasta que, alcanzado un valor crítico, la compresión de la película produce una fuerza que se registra con el alambre de torsión. Si se sigue comprimiendo esa fuerza aumenta rápidamente (Figura 8 – 13) Se ha extrapolado el valor del área crítica siendo este área $0,205 \text{ nm}^2/\text{molécula}$. Este es el área para la cual la película alcanza su máximo empaquetamiento. Cuando se alcanza este estado, las moléculas tienen los grupos carboxilo (polares) unidos a la superficie y las cadenas hidrocarbonadas orientadas hacia arriba. El área transversal de las moléculas es, entonces, $0,205 \text{ nm}^2$.



I. Langmuir (1881 – 1957)

¹⁰ El grupo $CO.OH$ del extremo de la molécula está fuertemente polarizado y es atraído por las moléculas de agua, mientras que la cadena hidrocarbonada es hidrofóbica y tiende a mantenerse lo más alejada posible de la superficie del agua.

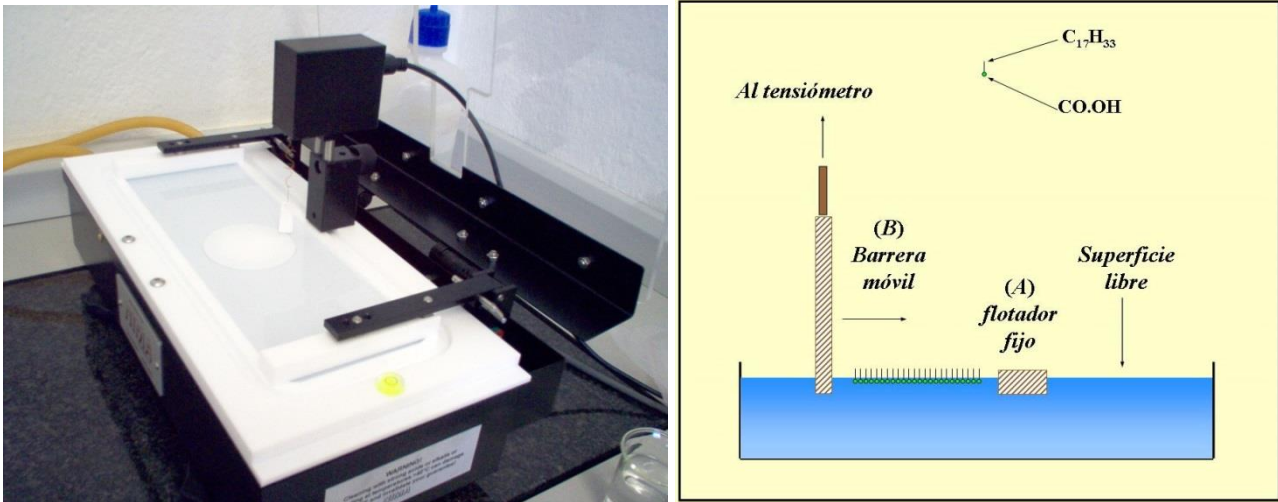


Figura 8 – 12. Balanza de Langmuir y esquema lateral del aparato

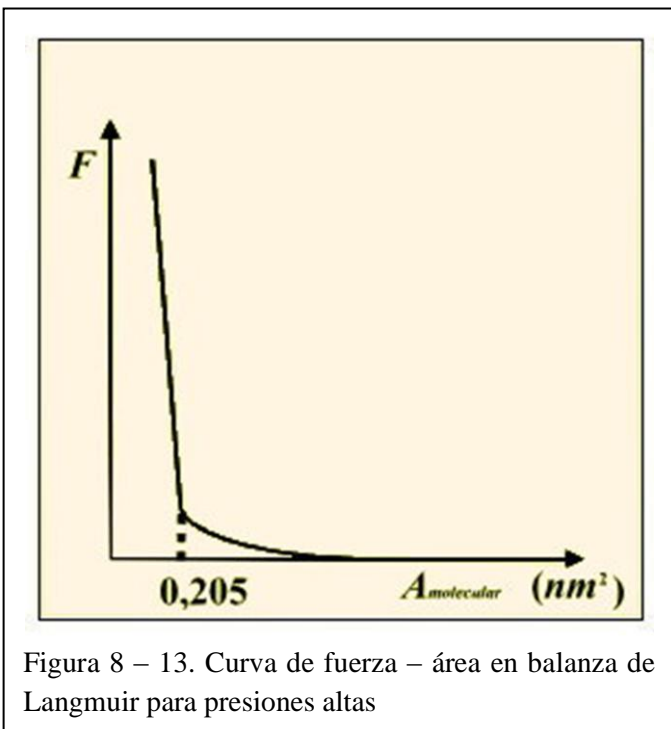


Figura 8 – 13. Curva de fuerza – área en balanza de Langmuir para presiones altas

Las balanzas de Langmuir modernas permiten medir la resistencia que opone la capa molecular a la compresión – es decir su presión superficial – con una precisión del centésimo de *dina* por cm^2 .

Sabemos que la tensión superficial viene medida por el trabajo requerido para aumentar en una unidad el área de una superficie. Sea L la longitud de la barrera móvil sobre la superficie del líquido. Si esta barrera es desplazada una distancia dx comprimiendo la película, el área de la película disminuye en Ldx mientras que la superficie detrás de la barrera aumentará en Ldx . Si llamamos γ_0 a la tensión superficial del agua y γ a la de la superficie cubierta por la película, la variación de energía del

sistema será

$$\gamma_0 Ldx - \gamma Ldx$$

Esa diferencia de energía es suministrada por la barrera móvil al desplazarse una distancia dx contra una fuerza que ejerce la película a lo largo de la longitud L . Llamando Π a la presión superficial, es ΠL la fuerza que se ejerce sobre la longitud L . Si ΠLdx es el trabajo de compresión que ejerce la barrera móvil a costa de una variación de energía $\gamma_0 Ldx - \gamma Ldx$,

$$\Pi Ldx = \gamma_0 Ldx - \gamma Ldx$$

y

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma$$

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (8 - 54)$$

El valor de $\Pi = FL$ es el mismo que se aplica sobre el flotador fijo, el que mediante el hilo de torsión permite registrar la fuerza F .

Queda así demostrado que la presión interfacial es una medida de la variación de la tensión interfacial causada por la presencia de la película.

8 – 19. “Estado físico” de las capas monomoleculares

Cuando se estudia la presión interfacial en función del área de superficie de la película o del área correspondiente a una molécula, se observan algunas diferencias de comportamiento de las películas según la naturaleza de las moléculas que la forman. El comportamiento de esas películas permite, por analogía con cantidades tridimensionales de materia clasificar a las capas monomoleculares en gaseosas, líquidas y sólidas. En la Figura 8 – 14 se representan los tres tipos de comportamiento.

La curva (a) de la figura 8 – 14 representa el comportamiento de una capa monomolecular gaseosa. Un ejemplo de estas capas lo constituye el n – pentanol sobre agua. En este tipo de capas, el área disponible para cada molécula es mucho más grande que el área que realmente ocupa la molécula. La interacción lateral entre las moléculas es despreciable y la película puede comprimirse o expandirse sin variar sus características esenciales. Cuando una solución de material tensioactivo es lo suficientemente diluida, la variación de la tensión superficial con la concentración es aproximadamente lineal. Esto se puede escribir

$$\gamma = \gamma_0 + bc \quad (8 - 55)$$

en la que b es una constante. Combinando esta ecuación con la (8 –54)

$$\Pi = -bc$$

y como

$$b = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T$$

$$\Pi = -c \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T \quad (8 - 56)$$

introduciendo esta ecuación en la (8 – 53)

$$\Gamma = \frac{\Pi}{RT}$$

o

$$\Pi = \Gamma RT = \frac{n_{\sigma}}{A} RT$$

cuya expresión

$$\Pi A = n_{\sigma} RT \quad (8 - 57)$$

es enteramente análoga a la ecuación de estado del gas ideal $pV = nRT$.

Las curvas (b) y (c) de la figura 8 – 14 representan el comportamiento de capas monomoleculares líquidas. Entre las moléculas de este tipo de películas existen fuerzas de cohesión más intensas que en el caso de las gaseosas. Si bien las moléculas están estadísticamente más próximas la estructura interna no está rígidamente organizada. El área disponible para cada molécula es varias veces superior a su diámetro molecular.

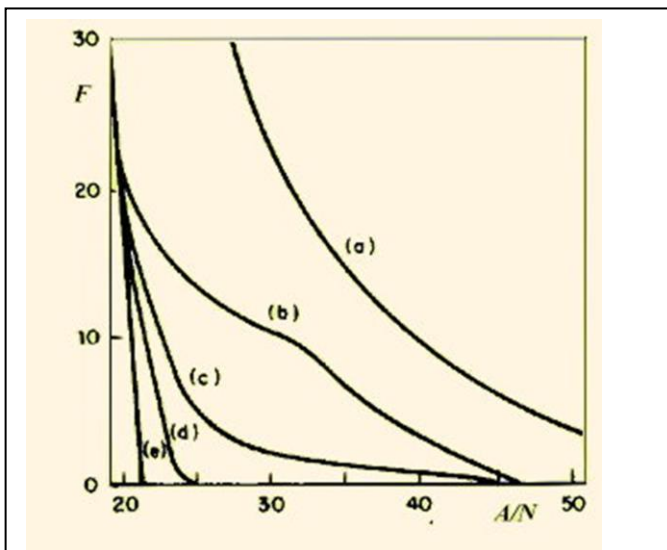


Figura 8 – 14. Curvas de fuerza de presión superficial en función del área por molécula para distintas películas monomoleculares.

Se suelen distinguir dos tipos de películas líquidas: las películas líquidas expandidas y las películas líquidas condensadas. Las expandidas exhiben compresibilidad mayor que la fase líquida. A presiones bajas pueden sufrir una transición hacia el comportamiento de las películas gaseosas. En este caso, las cadenas hidrocarbonadas en la interfase se distribuyen caóticamente. la ecuación de estado toma en cuenta un co-área (en analogía con el covolumen) y la ecuación es del tipo

$$\Pi(A - \sigma_0) = n_{\sigma} RT \quad (8 - 58)$$

donde σ_0 es un parámetro experimental. La ecuación (8 – 58) es, en muchos casos, bastante satisfactoria para representar los datos experimentales. La curva (b) de la Figura 8 – 14 corresponde a la película líquida expandida.

El estado líquido expandido se da generalmente en compuestos de cadena larga que poseen grupos intensamente polares, como hidroxiácidos, aminoalcoholes, amidas, etc. Un ejemplo de líquido expandido bidimensional lo constituye el ácido ricinoleico a 20 °C.

Las películas líquidas condensadas presentan compresibilidades bajas. Las cadenas hidrocarbonadas se encuentra bastante organizadas estando en forma paralela entre sí y orientadas hacia arriba respecto del agua. Durante la compresión las moléculas de agua que se encuentran entre las moléculas orgánicas son expulsadas a la fase agua. Se encuentra que la presión interfacial de estas moléculas varía linealmente con el diámetro molecular, siguiendo ecuaciones del tipo

$$A = b + a\Pi \quad (8 - 59)$$

Entre las sustancias que se comportan como líquidos condensados se encuentra el alcohol cetílico

La películas de compresibilidad muy bajas se presentan como bastante rígidas. La variación de la presión interfacial en función del área por unidad de molécula dan curvas como las representadas por (d) y (e) en la figura 8 – 14. La ecuación de estado es similar a la (8 – 59) siendo a del orden de 0,02. Ejemplo de este tipo de comportamiento son los ácidos esteáricos y palmítico.

8 – 20. Adsorción de sólidos

Cuando se agita una solución diluida de un colorante con un sólido finamente dividido se observa que disminuye la intensidad del color. Si se introduce un gas a baja presión en un recinto que contenga un sólido finamente dividido y se agita, al cabo de un tiempo se nota una disminución considerable de la presión. En ambos casos se dice que el colorante o el gas han sido adsorbidos en la superficie del sólido.

Los sólidos que adsorben gases reciben el nombre genérico de *adsorbentes*, mientras que las sustancias que se adsorben se llaman *adsorbatos*. Entre los adsorbentes más comunes figuran el gel de sílice anhidro, el carbón vegetal, y ciertos metales como el platino, paladio, níquel, cobre y otros.

En general, se suele estudiar por separado la adsorción de gases de la adsorción de líquidos.

8 – 21. Adsorción de gases

Los resultados experimentales muestran que la adsorción de gases sobre superficies sólidas se incrementa con el aumento de la presión y con el descenso de la temperatura. Para un determinado sólido, su capacidad de adsorción depende además de su superficie específica y de la forma de sus partículas.

En un intervalo limitado de presión, la dependencia de la adsorción de un determinado tipo de gas con la presión a temperatura constante se representa frecuentemente por una ecuación empírica encontrada por Herbert Max Finlay Freundlich en 1910. Esta ecuación es del tipo

$$a = kp^v \quad (8 - 60)$$

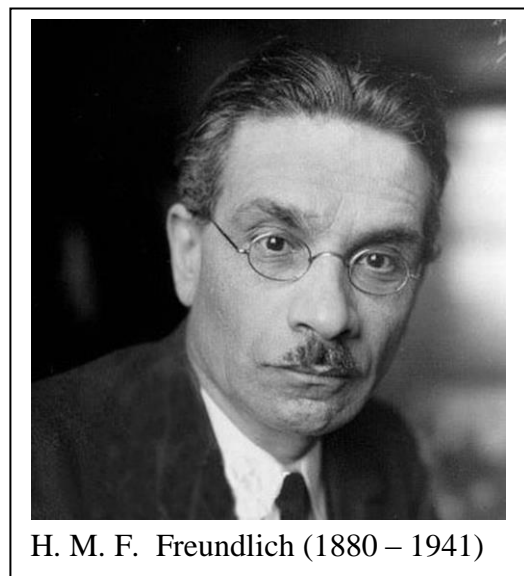
en la cual a es la masa de gas adsorbida por unidad de masa de material adsorbente a la presión p ; k y v son constantes para el adsorbato y el adsorbente a la temperatura dada. Para la mayoría de los adsorbentes y adsorbatos a temperaturas moderadas o elevadas $v < 1$, de modo que la cantidad de gas adsorbido aumenta con menos rapidez cuanto mayor es la presión. A medida que la temperatura decrece v tiende a 1 con lo que la adsorción comienza a tornarse proporcional a la presión (especialmente para presiones bajas).

Tomando logaritmos, la isoterma de Freundlich toma la forma

$$\log a = \log k + n \log p \quad (8 - 61)$$

de manera que la representación gráfica de $\log a$ en función de $\log p$ debe ser una recta. Los gráficos muestran una pequeña curvatura, básicamente a bajas temperaturas lo que revela su carácter aproximado y que es conveniente aplicarla en un pequeño rango de presiones.

El comportamiento experimental de los distintos procesos de adsorción de gases muestra que hay, al menos dos tipos de adsorción. Uno de ellos se llama *adsorción de van der Waals* o *adsorción física*. Este tipo de adsorción se observa en todos los sólidos, especialmente a



H. M. F. Freundlich (1880 - 1941)

temperaturas moderadas o bajas y se caracteriza por que la variación de entalpía asociada a la adsorción de un mol de gas es relativamente baja, entre 5 y 10 *kcal/mol*. Estos calores de adsorción son del mismo orden de magnitud que los calores de condensación, lo que dio pie para suponer que las fuerzas que retienen al gas en la superficie del sólido son de naturaleza similar a las fuerzas moleculares de cohesión que retienen el vapor en la superficie de un líquido. El nombre de adsorción de van der Waals deriva, precisamente, del hecho que las fuerzas de cohesión molecular son fuerzas de van der Waals.

Otra característica de la adsorción física es que, para un determinado adsorbente, la magnitud de la adsorción en condiciones dadas tiene cierta vinculación con la facilidad de licuefacción del gas. Los gases que son más fácilmente licuables – los que tienen fuerzas de cohesión de van der Wals más grandes son los más se adsorben.

El segundo tipo de adsorción se denomina *adsorción activada* o *adsorción química*. Este tipo de adsorción se caracteriza por que la variación de entalpía asociada a la adsorción de un mol de gas es muy superior a la adsorción física, siendo los valores entre 10 y 100 *kcal/mol*.

La adsorción química se produce sólo en casos aislados y se verifica a temperaturas moderadas o altas. A diferencia de la adsorción física, involucra fuerzas de interacción químicas

entre adsorbente y adsorbato, lo que explica que el calor molar de adsorción tenga valores tan elevados.

En 1916, I. Langmuir supuso que, como las fuerzas de interacción química decrecen rápidamente con la distancia, en la adsorción química sólo se adsorbe una capa de moléculas sobre la superficie del sólido. A partir de esta consideración Langmuir dedujo una relación entre la masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente y la presión.

Consideremos una superficie adsorbente en contacto con un adsorbato gaseoso. Sobre esa superficie inciden moléculas de gas de las cuales una parte queda adherida a ella durante un tiempo apreciable al tiempo que otras moléculas de gas logran escapar de la superficie. Cuando la adsorción alcanza un estado de equilibrio dinámico la velocidad de adsorción se iguala a la velocidad de desorción.

La teoría cinética permite demostrar que la velocidad de las moléculas que inciden sobre una superficie es proporcional a la presión (a temperatura constante). Si en un cierto instante está cubierta con moléculas de gas una fracción θ de la superficie adsorbente, la fracción $1 - \theta$ estará descubierta.

Como se supone que sólo puede ser adsorbida una capa de moléculas, solamente las moléculas que inciden sobre la superficie descubierta pueden ser retenidas. De aquí deducimos que la velocidad de adsorción de las moléculas v_a será

$$v_a = kp(1 - \theta)$$

donde k es una constante de proporcionalidad. La velocidad de desorción v_d , es decir, la velocidad con la cual las moléculas se “evaporan” de la superficie será proporcional al área θ cubierta con moléculas

$$v_d = k'\theta$$

En el equilibrio dinámico, ambas velocidades son iguales

$$kp(1 - \theta) = k'\theta$$

$$\theta = \frac{kp}{kp - k'} \quad (8 - 62)$$

Si la superficie se cubre con una capa uniforme de gas de una molécula de espesor, la masa a de gas adsorbida por unidad de masa de adsorbente es directamente proporcional a la fracción θ de la superficie cubierta, esto es, $a = k''\theta$

Reemplazando este valor de θ en la (8 - 62) y dividiendo numerador y denominador por k'

$$a = \frac{\frac{k k''}{k'} p}{\frac{k}{k'} p + 1}$$

haciendo $kk''/k' = k_1$ y $k/k' = k_2$

$$a = \frac{k_1 p}{k_2 p + 1}$$

(8 – 63)

Esta expresión relaciona la masa de gas adsorbida por unidad de masa de adsorbente con la presión a temperatura constante y por ello se la conoce como isoterma de adsorción de Langmuir.

Reordenando la (8 – 63) se tiene

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} p$$

De modo que al representar gráficamente p/a en función de p debería obtenerse una recta. Esto es así en un gran número de casos de gases adsorbidos químicamente.

Si observamos la representación gráfica de a en función de p , (Figura 8 – 15) notamos que, si la presión es muy baja, $k_2 p$ es despreciable frente a 1 y la isoterma de Langmuir toma la forma $a = k_1 p$ y cuando la presión es elevada $k_2 p \gg 1$ y $a = k_1/k_2 = \text{constante}$. Para valores intermedios $a = k p^n$, es decir, es del mismo tipo que la isoterma de Freundlich.

La adsorción física de los gases, en general, no concuerda con la isoterma de Langmuir. Se han encontrado cinco tipos diferentes de isothermas y esta diversidad está vinculada a la adsorción de más de una capa de moléculas.

Aplicando el tratamiento de Langmuir al concepto de adsorción física, S.H. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller desarrollaron en 1938 un modelo de adsorción en capas múltiples que conduce a una isoterma llamada ecuación BET.

Llamando v al volumen de gas adsorbido a la presión p y v_m al volumen adsorbido cuando la superficie del adsorbente se cubre con una sola capa de moléculas, dedujeron ¹¹

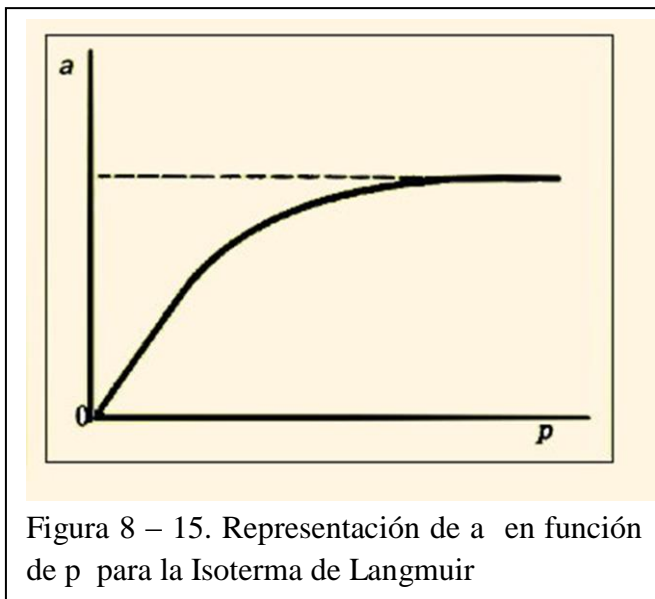


Figura 8 – 15. Representación de a en función de p para la Isoterma de Langmuir

¹¹ El desarrollo de esta ecuación escapa al objetivo de este capítulo. Puede consultarse el trabajo original en *J. Am.*

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{p}{p_0} \quad (8-64)$$

donde p_0 es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura de la adsorción y c es un coeficiente aproximadamente constante

$$c = \exp\left[\frac{(E_1 - E_L)}{RT}\right] \quad (8-65)$$

$$c = \exp\left[\frac{(E_1 - E_L)}{RT}\right]$$

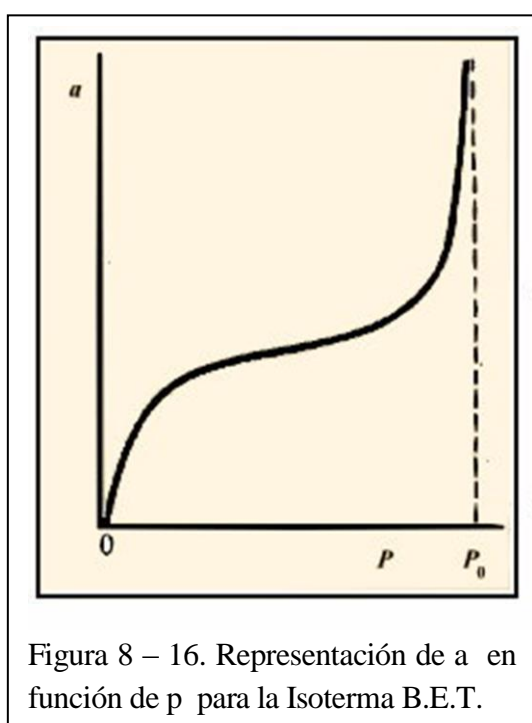


Figura 8 – 16. Representación de a en función de p para la Isoterma B.E.T.

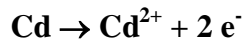
E_1 es el calor molar de adsorción correspondiente a la primera capa molecular adsorbida y E_L es el calor molar de condensación del gas a líquido.

Cuando se representa gráficamente a en función de p para la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller se obtiene una curva como la de la Figura 8 – 16.

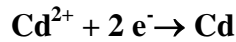
Si se representa gráficamente $p / v(p_0 - p)$ en función de p/p_0 se obtiene una línea recta cuya pendiente es $(c - 1) v_m c$ y ordenada al origen $1/v_m c$.

8 – 22. Fenómenos eléctricos en las interfases. Doble capa eléctrica

Las interfases muchas veces contienen cargas eléctricas. En el caso de un metal inmerso en una solución iónica, la electrización de la interfase ocurre debido a la reacción de transferencia de cargas eléctricas entre dichas fases. Consideremos, por ejemplo, al electrodo $\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+}$, la transferencia de cargas de una fase a la otra puede ocurrir mediante la reacción de disolución del metal



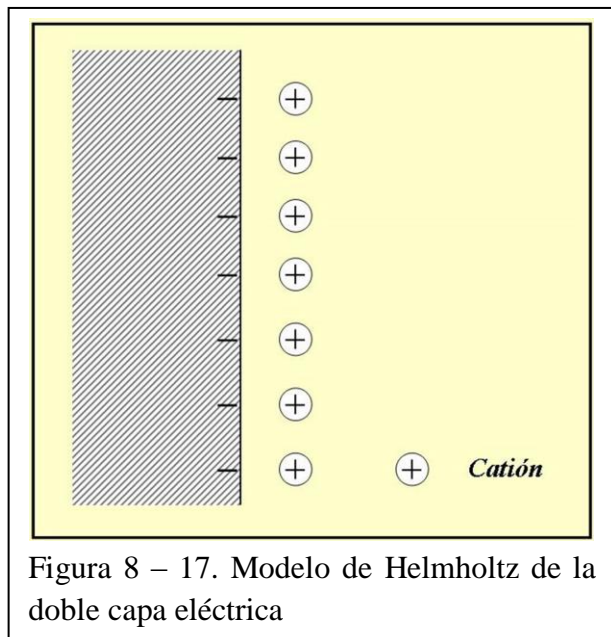
o, mediante la reacción de deposición



La electrización de la interfase puede ocurrir también debido a la disociación de los componentes de la solución con la consecuente adsorción de los iones sobre la superficie metálica. Debido a la interacción electrostática habrá cargas de signo opuesto en las proximidades de la superficie. Estas cargas de signo opuesto pueden localizarse sobre la fase metálica en forma de exceso o defecto de electrones o en la solución en forma de iones. El conjunto de cargas presentes en la interfase se llama doble capa eléctrica. La presencia de la doble capa eléctrica provoca la existencia de un campo eléctrico en la interfase y, por lo tanto, una diferencia de potencial eléctrico entre ambas fases. Esa diferencia de potencial se opone al proceso que le dio origen (por ejemplo, la disolución del metal) alcanzándose así un estado estacionario.

Se han propuesto varias distribuciones de cargas que corresponden a diferentes valores de potencial. Una de ellas fue sugerida por Hermann von Helmholtz en 1879. Según este modelo, (Figura 8 – 17) una de las capas de carga está presente sobre la superficie del metal y corresponde a un exceso o defecto de electrones. La otra, presente en la solución de electrolito adyacente al metal, está formada por iones de igual carga pero de signo opuesto.

De acuerdo con el modelo de Helmholtz la doble capa eléctrica debería comportarse como un capacitor plano de caras paralelas. La capacidad de un capacitor de este tipo, no debería variar con el potencial, pero determinaciones experimentales demostraron que la capacidad de la doble capa eléctrica no es constante sino que depende del potencial. Por ese motivo, el modelo en cuestión fue posteriormente modificado.



Guoy y Chapman en 1909, trabajando independientemente dedujeron que los iones no pueden permanecer en posiciones fijas ya que si bien el campo eléctrico tiende a orientarlos en una posición determinada, la agitación térmica tiende a distribuirlos uniformemente a través de toda la solución. Por lo tanto, debería alcanzarse una solución de compromiso entre estas dos tendencias cuyo resultado sería una capa difusa de iones en la fase líquida. En las proximidades del metal prevalecería la fuerza electrostática la que disminuiría con la distancia.

Figura 8 – 17. Modelo de Helmholtz de la doble capa eléctrica

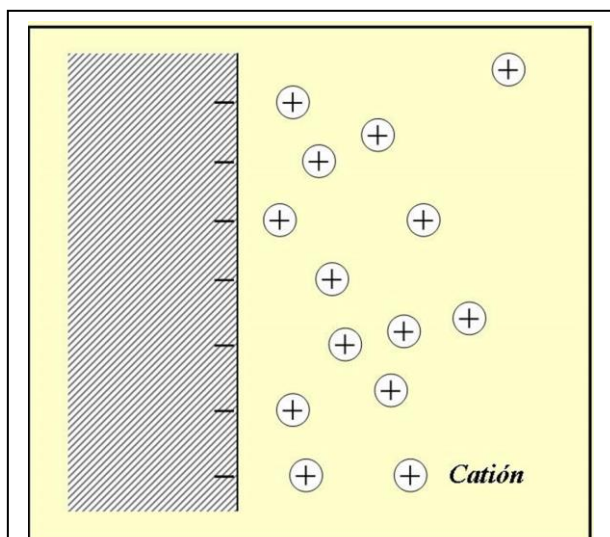
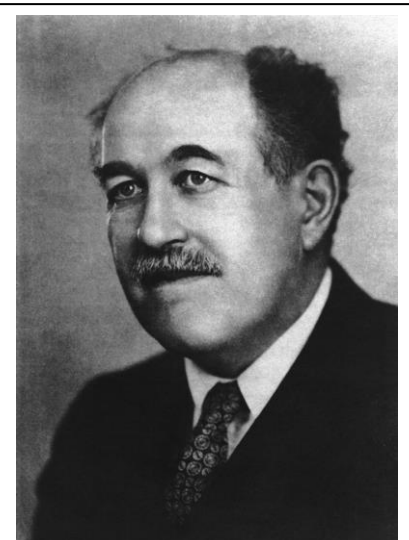


Figura 8 – 18. Modelo de Guoy y Chapman de la doble capa eléctrica. Por comodidad se omiten los aniones.

De esta manera habría una alta concentración de iones con carga opuesta en las proximidades de la superficie metálica la que iría disminuyendo a medida que la distancia a esa superficie



O. Stern (1888 - 1969)

aumenta hasta que, a partir de cierta distancia, la solución se hace perfectamente homogénea. Esta

capa difusa de iones tiene cierta similitud con la atmósfera iónica de la teoría de Debye - Hückel, con la diferencia que presenta una distribución planar y no esférica (Figura 8 – 18).

Considerando a los iones como cargas puntuales y que la concentración de los iones de la capa difusa siguen una distribución de Boltzmann; Guoy y Chapman, utilizando consideraciones electrostáticas que aquí no detallaremos¹², encontraron una expresión para la densidad de carga de la capa difusa que está más de acuerdo con los resultados experimentales.

Otto Stern en 1924, abandonó la aproximación de cargas puntuales de Guoy y Chapman y y consideró que debido al tamaño de los iones éstos no llegan nunca a la superficie sólida sino que permanecen a una cierta distancia de ella. Esa distancia caracteriza a un plano llamado plano de mayor aproximación. El modelo de Stern (Figura 8 – 19) divide a la doble capa eléctrica en dos partes: (a) una doble capa compacta comprendida entre la superficie sólida y el plano de mayor aproximación, en el cual los iones se encuentran en posiciones fijas y (b) una doble capa difusa que se extiende desde el plano en cuestión hasta el interior de la solución dentro de la cual los iones se distribuyen de acuerdo con la teoría de Guoy y Chapman, extendiéndose alguna distancia en el interior de la fase líquida siendo difusa en esta región debido a que la agitación térmica permite un movimiento más libre de las partículas. Sin embargo la distribución de iones positivos y negativos no es uniforme debido a que el campo electrostático en la superficie provocará una atracción preferente por los iones de signo opuesto.

¹² Un desarrollo detallado de esta teoría puede verse en DELAHAY, P. Double Layer and electronic Kinetics. Interscience. Nueva York. N.Y. 1966.

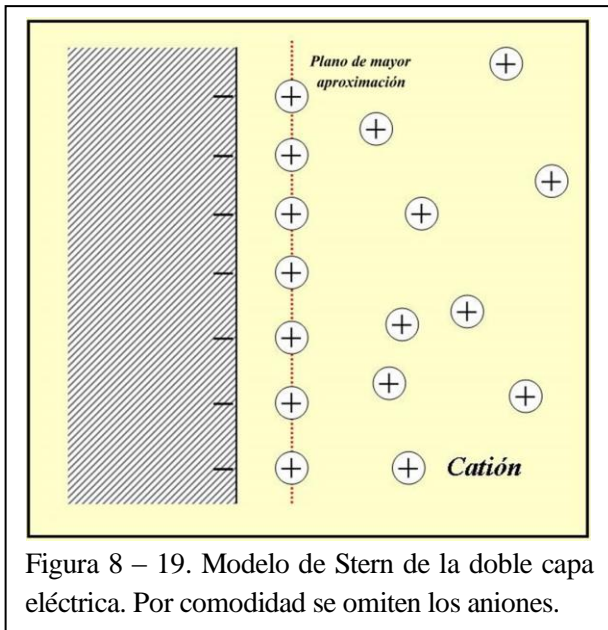


Figura 8 – 19. Modelo de Stern de la doble capa eléctrica. Por comodidad se omiten los aniones.

El modelo de Stern es así una asociación entre el modelo de Helmholtz y el de Guoy y Chapman. El plano de mayor aproximación se llama plano de Helmholtz externo. Formalmente, este modelo es equivalente a dos capacitores conectados en serie siendo su capacidad

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (8-66)$$

El resultado es una caída gradual de potencial en la masa del líquido donde la distribución de la carga es estacionaria.

La caída de potencial puede verificarse de dos formas que dependen de las características de las partículas disueltas que forman la porción exterior de la capa.

Tanto en el caso I como en el caso II, AC es la caída definida de potencial en la parte fija y CB es la variación gradual en la parte difusa de la doble capa.

El potencial entre C y B se denomina *potencial electrocinético* o zeta (ζ).

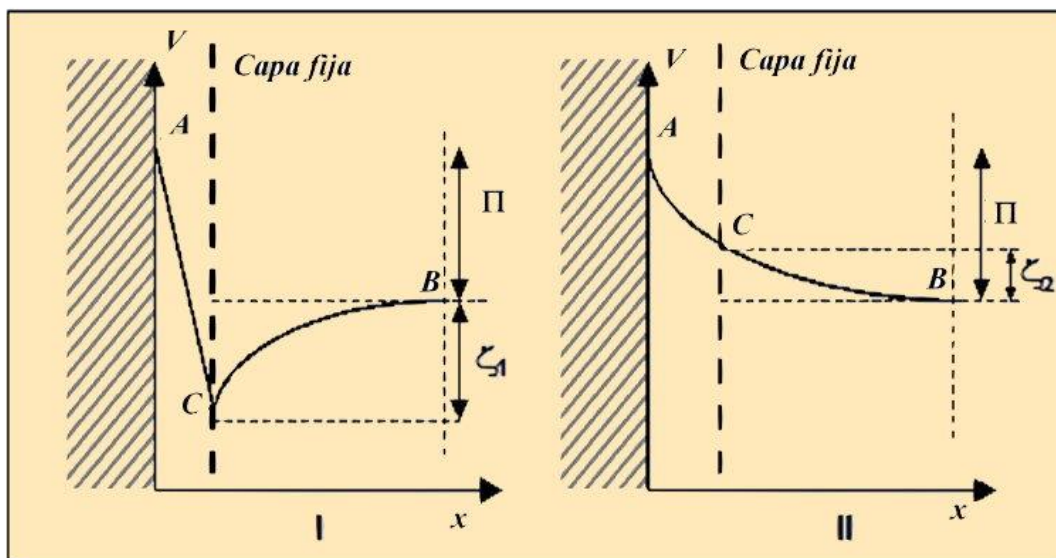


Figura 8 – 20. Curvas de caída de potencial según el modelo de Stern de la doble capa eléctrica

El modelo de Stern fue modificado por David Caldwell Grahame quien introdujo un segundo plano de mayor aproximación. Más cercano a la superficie se encuentra un plano formado por los aniones adsorbidos químicamente por el metal, llamado *plano interno de Helmholtz*. Algo más alejado está el *plano exterior de Helmholtz* formado por los cationes hidratados y a partir de ese plano comienza la capa difusa.



D. C. Grahame (1912 - 1958)

En la Figura 8 – 21, se representa el modelo de Grahame de la estructura de la interfase sólido – líquido. Se ha omitido la representación de las moléculas de solvente, aunque estos juegan un rol importante en el fenómeno. En general los cationes son bastante más pequeños que los aniones y debido a la estructura polar del agua se encuentran solvatados en la solución acuosa. No ocurre lo mismo con los aniones que son muy pocos los que se hidratan. Las moléculas de agua que rodean a los cationes impiden el acercamiento con los aniones y amortiguan la repulsión de cationes entre sí.

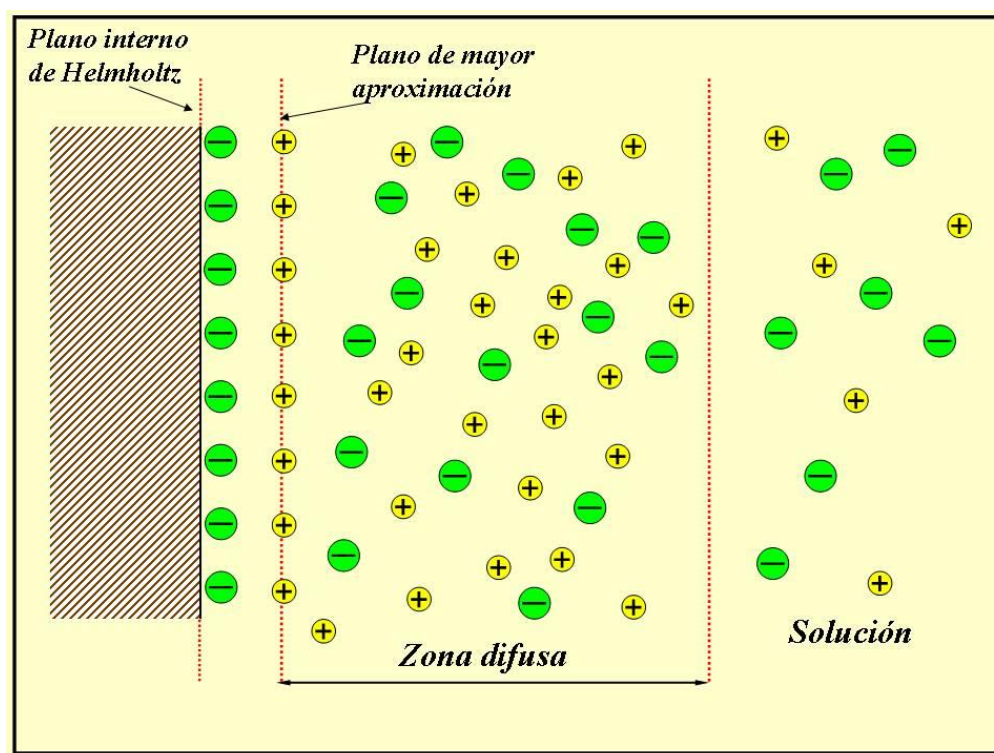


Figura 8 – 21. Representación esquemática de la estructura de la doble capa según Grahame.

8 – 23. Efectos electrocinéticos

Como consecuencia de la existencia de la doble capa eléctrica, se produce un conjunto de fenómenos llamados, en general, *efectos electrocinéticos*, caracterizados por el movimiento de partículas bajo la influencia de una FEM y cuya magnitud depende de la carga que queda en la parte difusa de la doble capa eléctrica. La diferencia de potencial entre las capas fija y difusa de la doble

capa eléctrica se llama potencial electrocinético o potencial zeta que se identifica mediante la letra griega zeta (ζ).

Considerando a la doble capa como un capacitor eléctrico simple, se puede deducir la relación

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{D} \quad (8 - 67)$$

en la que ζ es el *potencial electrocinético* (zeta), u es la movilidad electroforética de la partícula, esto es la movilidad de la misma bajo un potencial de 1 volt, η es la viscosidad y D es la constante dieléctrica del medio dispersante. La ecuación (8 – 67) se conoce como ecuación de Smoluchowski.

Entre los fenómenos electrocinéticos producidos por la doble capa eléctrica podemos mencionar:

Electroósmosis. Es el pasaje de líquido a través de un diafragma poroso bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado.

Potencial de flujo. Es la producción de una diferencia de potencial cuando se fuerza un líquido a través de una membrana porosa o tubo capilar. El potencial de flujo puede considerarse como el proceso inverso a la electroósmosis.

Efecto Dorn. O potencial de sedimentación. Es la producción de una diferencia de potencial cuando partículas finamente divididas sedimentan en una solución acuosa.

Referencias bibliográficas

Butt, H. J., Graf, K, Kapp, M., (2006): *Physics and Chemistry of Interfaces*, 3rd. edition, Wiley VCH GmbH & Co., Weinheim.

Castellan, G.W., (1987): *Fisicoquímica*, 2ª edición, Addison– Wesley iberoamericana, Wilmington.

Glasstone S., (1969): *Termodinámica para Químicos*, Ed. Aguilar, Madrid.

Glasstone, S., (1953): *Tratado de Química Física*, Ed. Aguilar, Madrid.

Laidler, K. J., (1997): *Fisicoquímica*, 1ª edición en español, C.E.C.S.A., México.

Rabokai, T., (1979): *Físico-Química de superficies*, O.E.A., Washington.

Cuestionario

- 8 – 1. ¿Qué diferencias existen entre superficie, interfase e interfaz?
- 8 – 2. ¿En qué consiste el modelo de la membrana de Young?
- 8 – 3. ¿Cómo se expresa el trabajo elemental para incrementar en una cantidad infinitesimal el área de superficie de una membrana elástica?
- 8 – 4. ¿Cuál es el significado físico de coeficiente de tensión superficial?
- 8 – 5. ¿Qué dependencia existe entre la energía libre superficial y las variables de estado de una superficie?
- 8 – 6. ¿Qué expresión propuso Eötvös para la dependencia de la tensión superficial con la temperatura? ¿Cuál es la que propuso van der Waals?
- 8 – 7. Escriba la expresión de la ecuación de Young – Laplace,
- 8 – 8. ¿A qué se debe el ascenso capilar en los líquidos que "mojan"?
- 8 – 9. Escriba la expresión de la ecuación de Kelvin.
- 8 – 10. ¿Cómo afecta a la tensión superficial del agua el agregado de alcohol etílico a temperatura constante? ¿Cómo afecta el agregado de cloruro de sodio a temperatura constante?
- 8 – 11. ¿A qué se llama agente tensioactivo?
- 8 – 12. ¿Cuál es la expresión analítica de la ley de Tate?
- 8 – 13. ¿En qué consiste el método de la presión máxima de burbuja?
- 8 – 14. ¿En qué consiste el método del estalagmómetro?
- 8 – 15. ¿Qué diferencias existen entre adhesión y cohesión?
- 8 – 16. ¿A qué se llama trabajo de cohesión?

8 – 17. ¿Qué es el exceso superficial de Gibbs? ¿Qué dimensiones tiene? ¿Qué expresión toma la ecuación de Gibbs – Duhem si se considera que el volumen e la fase de superficie es nulo?

8 – 18. ¿A qué se llama adsorbato?

8 – 19. ¿Qué expresión tiene la ecuación de Freundlich que da la adsorción de ciertos tipos de gases con la presión a temperatura constante?

8 – 20. ¿Qué expresión toma la isoterma de adsorción de Langmuir?

8 – 21. ¿A qué se llama doble capa eléctrica?

8 – 22. ¿Qué es la electroósmosis?

8 – 23. ¿Qué es el efecto Dorn?

Ejercicios y problemas

8 – 1. La siguiente tabla da los valores de la tensión superficial del agua a varias temperaturas

t (° C)	γ (10^{-3} N m^{-1})
0	75,6
20	72,75
40	69,56
60	66,18
80	62,6

A partir de estos valores calcular la energía interna y el calor de formación de la interfase a esas temperaturas.

8 – 2. Calcular la tensión superficial del éter sulfúrico a 20 °C si cuando se la determina con el tensiómetro de du Noüy, cuyo anillo tiene un diámetro de 1,00 cm y pesa $11,0 \times 10^{-3} \text{ N}$, la balanza de torsión indica $12,2 \times 10^{-3} \text{ N}$. (el valor tabulado del coeficiente de corrección es 1,12)

8 – 3. La densidad del mercurio a 25 °C es $13,53 \text{ g.cm}^{-3}$ y su tensión superficial a esa temperatura es de $0,484 \text{ N.m}^{-1}$. Calcular la depresión capilar del mercurio en un tubo de vidrio de 1 mm de diámetro interno sabiendo que $\theta = 180^\circ$. Despreciar la densidad del aire.

8 – 4. Calcular la diferencia de presión entre las dos caras de una burbuja esférica de $2 \times 10^{-3} \text{ m}$ de diámetro inmersa en una solución acuosa de alcohol etílico, sabiendo que la tensión superficial de la solución es $22,76 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$.

8 – 5. Calcular la variación de energía libre superficial asociada a la formación en el aire de una burbuja estable de solución acuosa de decil – glicósido de 2mm de diámetro ($\gamma = 30,1 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$)

8 – 6. Calcular la altura del menisco que forma el benceno dentro de un tubo capilar de 0,1 mm de diámetro, sabiendo que el benceno moja las paredes del capilar, que su tensión superficial la temperatura del experimento es $28,8 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ y que su densidad en esas condiciones es 879 kg m^{-3} . Despreciar la densidad del aire frente a la del benceno.

8 – 7. Un cm^3 de agua se rompe en gotas de $1,5 \times 10^{-5}$ de radio. Calcular relación entre la tensión superficial de esas gotas y la del agua ($\gamma_{\text{agua}} = 72,75 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ a 20 °C)

8 – 8. La presión de vapor del mercurio a 20 °C es de $0,160 \text{ Nm}^{-2}$ y su tensión superficial en esas condiciones es $0,476 \text{ Nm}^{-1}$. Calcular la relación entre la presión de vapor correspondiente a la curvatura $1/r$ y la presión de vapor normal cuando la superficie es plana (p_0) para dos gotas de mercurio de radios 1mm y 0,01 mm.

8 – 9. La tensión de interfase entre el agua y el benceno es de $35,0 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ a 20 °C. Si la tensión superficial del benceno, a esa temperatura, es de $28,85 \times 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ y la del agua es $72,75 \times$

10^{-3} Nm^{-1} , calcular (suponiendo que $\theta = 0$)

El trabajo de adhesión entre el agua y el benceno

el trabajo de cohesión para el benceno y para el agua.

El coeficiente de dispersión para el benceno en agua.

8 – 10. Sabiendo que la movilidad electroforética de partículas de plata coloidal en agua es de $3,5 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$; calcular el potencial electrocinético (zeta). La constante dieléctrica del agua a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ es $78,53$ y su coeficiente de viscosidad a esa temperatura es $893,6 \text{ N.s.m}^{-2}$.

IX. CINÉTICA QUÍMICA

9 – 1. Cinética química

El estudio termodinámico de los procesos químicos, nos permite predecir si — en determinadas condiciones de temperatura, presión y composición — un sistema evolucionará en el sentido deseado, pero no nos da ninguna indicación si dicha evolución será lenta o rápida. Así, por ejemplo, podemos predecir que a 298 K y 1 atm , 2 moles de hidrógeno reaccionarán con 1 mol de oxígeno para formar 2 moles de agua líquida y que en dicho proceso se liberarán $136,6\text{ kcal}$. Sin embargo, cuando queremos llevar a cabo esta reacción, colocando las cantidades estequiométricas en un recipiente en las condiciones predichas, podemos perder la vida esperando que se visualice la formación de la primera gota, más aún, para ello deberíamos esperar varios cientos de miles de años. Por el contrario, si en esa mezcla estequiométrica hacemos saltar una chispa eléctrica, la reacción ocurre en una fracción de segundo con violencia explosiva.

La respuesta al interrogante de por qué la Termodinámica no puede predecir el tiempo que demorará un proceso en llevarse a cabo es muy simple: *el tiempo no es una variable termodinámica*. El estudio de las velocidades con que ocurren los procesos, por tanto, escapa a los contenidos de la Termodinámica. En particular, el estudio de las velocidades de las reacciones químicas y de los factores que sobre ella influyen, constituye una rama de la Fisicoquímica que tiene una importancia extraordinaria tanto en Ciencia pura como en la Tecnología. Ese estudio se denomina *Cinética Química*.

La Cinética Química, como su nombre lo indica, se ocupa del estudio de las velocidades de las reacciones químicas. Pero, además, estudia y desarrolla modelos de los “mecanismos” de dichas reacciones para poder “explicar” los resultados experimentales de las mediciones de dichas velocidades. A diferencia de la Termodinámica Clásica, utiliza los conocimientos acerca de la naturaleza de la materia que interviene en las reacciones químicas, aprovechando todos los conocimientos acerca de las uniones entre átomos, iones o moléculas, geometría molecular, energías de enlace, inestabilidad de isótopos radiactivos, etc., para un mejor entendimiento de las distintas transformaciones intermedias y para la medición de velocidades. Mientras los científicos que estudiaban Termodinámica empleaban instrumentos como la balanza o la bomba calorimétrica, que miden variaciones en cantidades finitas de materia, los investigadores en Cinética Química emplean también instrumentos, como los espectrógrafos de IR o los contadores Geiger, que detectan variaciones en los aspectos submicroscópicos de la materia.

La diferenciación más amplia que se hace en Cinética Química se refiere a si el proceso en estudio es irreversible o no. Los estudios cinéticos de reacciones irreversibles incluyen todas aquellas transformaciones que, aún llevadas a cabo en un recinto cerrado, se consideran de ocurrencia completa, es decir, al cabo de un cierto tiempo las concentraciones de reactivos son prácticamente, nulas. El otro grupo de estudios cinéticos, se refiere a las reacciones en las que, llevadas a cabo en un recinto cerrado, al cabo de un cierto tiempo se logra un equilibrio químico. Dentro de cada grupo de estudios cinéticos, existe una diferencia fundamental entre los procesos que ocurren en sistemas homogéneos y los que ocurren en sistemas heterogéneos. En los primeros, la reacción química puede ocurrir en cualquier punto del sistema, mientras que en los últimos la reacción solamente tiene lugar en la superficie de separación entre las fases. Esta drástica reducción de la zona donde la reacción se produce se traduce en una menor velocidad de reacción, ya que el transporte de materia hacia la zona de reacción insume un tiempo adicional.

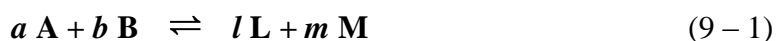
No todas las reacciones químicas ocurren en una sola etapa. A menudo, las partículas de las sustancias actuantes forman especies intermedias que por reacción con alguna de las especies presentes pueden dar lugar a otras, y así sucesivamente, hasta llegar a los productos finales. El conjunto de todas las etapas que llevan a las sustancias reaccionantes a convertirse en productos de la reacción se denomina *mecanismo de la reacción*. Aunque se debe remarcar que las ecuaciones estequiométricas reflejan solamente el resultado global de la reacción.

Cuando el mecanismo procede a través de una serie de pasos y productos intermedios, el más lento de estos pasos decide la velocidad de la reacción. Para visualizar este efecto, imaginemos una persona que llega en avión desde una ciudad vecina en un vuelo que dura alrededor de 15 minutos, pero que, para llegar desde el aeropuerto a la ciudad a través de una carretera continuamente atascada, demora alrededor de una hora. No interesa tanto si el vuelo aéreo demora un minuto más o un minuto menos, el tramo que condicionará la duración total del viaje será el más lento. De la misma manera, cuando una reacción química ocurre en varias etapas, la más lenta actúa como un "cuello de botella" que impide la progresión de los procesos que le siguen cronológicamente.

Debido a estas consideraciones, el mecanismo de la reacción juega un papel decisivo para determinar la velocidad de una reacción. Esto justifica la enorme cantidad de investigaciones cinético – químicas orientadas hacia el estudio de los mecanismos de las reacciones químicas, más allá del estudio formal de las relaciones entre la velocidad de la reacción y las variables (presión, temperatura, concentración) de las que depende.

9 – 2. Velocidad de reacción

Cuando se efectúa un proceso químico, el mismo se hace para obtener un determinado producto. De modo que si ocurre una reacción general del tipo,



lo que interesa es determinar la cantidad de productos. L o M. que se forman por unidad de tiempo. Sobre esta base la velocidad de la reacción viene dada por

$$\frac{d}{d\tau}[\text{L}] \quad \text{o} \quad \frac{d}{d\tau}[\text{M}]$$

Si L y M son los únicos productos que se forman, la relación entre sus concentraciones será tal que por cada l moles de L producidos se obtienen m moles de M. Por lo tanto, la relación entre las velocidades de formación de ambos productos será

$$\frac{1}{l} \frac{d}{dt}[\text{L}] = \frac{1}{m} \frac{d}{dt}[\text{M}]$$

A medida que una reacción transcurre, los reactantes se van transformando en productos, o sea, sus concentraciones disminuyen con el tiempo mientras que las de los productos aumentan. Sobre esta base se puede expresar la velocidad de reacción también en función de las variaciones de concentraciones de reactantes. Si para la reacción general, A y B son los únicos reactantes presentes, la relación entre sus velocidades de reacción será

$$-\frac{1}{a} \frac{d}{dt}[\text{A}] = -\frac{1}{b} \frac{d}{dt}[\text{B}]$$

Los signos menos indican que las velocidades son decrecientes. Si el sistema en el cual transcurre la reacción es cerrado, se deberá verificar en todo momento

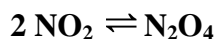
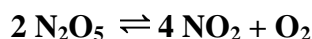
$$\sum n_i c_i = 0 \quad (9-2)$$

donde n_i es el número de moles de la sustancia actuante i y c_i es su concentración molar.

Por lo tanto, si A, B, L y M son las únicas especies presentes

$$-\frac{1}{a} \frac{d}{dt}[\text{A}] = -\frac{1}{b} \frac{d}{dt}[\text{B}] = \frac{1}{l} \frac{d}{dt}[\text{L}] = \frac{1}{m} \frac{d}{dt}[\text{M}] \quad (9-3)$$

La utilización de la (9-3) para la determinación de las velocidades de reacción suele conducir a resultados erróneos cuando la reacción que se considera ocurre en varias etapas y además de los reactantes y productos hay especies intermedias que no figuran en la ecuación estequiométrica. Otro de los casos en los cuales suele haber dificultades se da cuando ocurren reacciones adicionales como

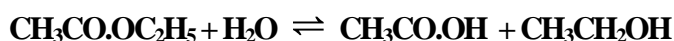


Obviamente, en este caso, la disminución de la concentración de N_2O_5 no es igual al incremento de la concentración de NO_2 ya que se forma adicionalmente N_2O_4 . Por lo tanto, desde un punto de vista estricto, la velocidad de la reacción sólo debe expresarse como la variación de las concentraciones de productos con el tiempo. No obstante ello, si las concentraciones de las especies intermedias son muy bajas respecto de las correspondientes a reactantes y productos, la (9 – 3) puede, en primera aproximación, considerarse válida.

9 – 3. Medida de la velocidad de reacción

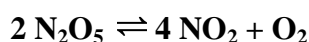
Entre los distintos métodos para medir la velocidad de una reacción química podemos mencionar:

Análisis volumétrico o gravimétrico de muestras extraídas del sistema en el que se produce la reacción a ciertos intervalos de tiempo. Esto se emplea, por ejemplo, para medir la velocidad de hidrólisis de los ésteres como el del acetato de etilo

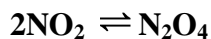


A intervalos regulares se dosa la concentración del ácido acético formado con solución valorada de álcali.

Medida de la variación de la presión en aquellas reacciones en fase gaseosa que ocurren a volumen constante cuando varía el número de moles con el transcurso de las mismas. Por ejemplo, para la descomposición térmica del pentóxido de dinitrógeno que mencionamos anteriormente



La presión final del sistema debería ser, en teoría, dos veces y media la presión inicial, aunque, en rigor, es algo menor debido a la reacción secundaria

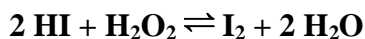


Medida de la variación del índice de refracción. Se utiliza, por ejemplo, para medir la velocidad de polimerización del estireno.

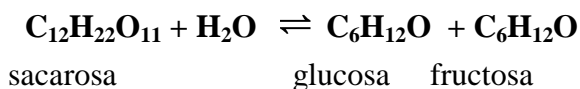
Medida del volumen específico que, por ejemplo, aumenta durante la disociación del diacetonalcohol



Variación de la intensidad del color de alguna sustancia actuante, utilizando un fotocolorímetro. Esto se emplea, por ejemplo, para medir la velocidad de producción de yodo por oxidación de yoduro de hidrógeno en solución con agua oxigenada.



Rotación específica del plano de la luz polarizada planamente en las reacciones en que intervienen sustancias ópticamente activas. Este fue el primer método para medir velocidades de reacción. Fue empleado por Ludwig Ferdinand Wilhelmy en 1850 para medir la velocidad de inversión de la sacarosa (dextrógira) cuando se hidroliza dando glucosa y fructosa cuya mezcla es levógira)



Medición de la radiación emitida por minuto para ciertas especies radiactivas. Es muy común en Química Orgánica y Química Biológica, “marcar” una sustancia con un isótopo radiactivo de alguno de sus elementos constitutivos. Se emplea en sistemas heterogéneos donde el reactante y el producto que contienen el elemento radiactivo están en fases distintas. El dosaje continuo de ese isótopo en una de las fases permite determinar la velocidad de la reacción.

Además de los mencionados, se emplean también medidas de viscosidad, de conductibilidad

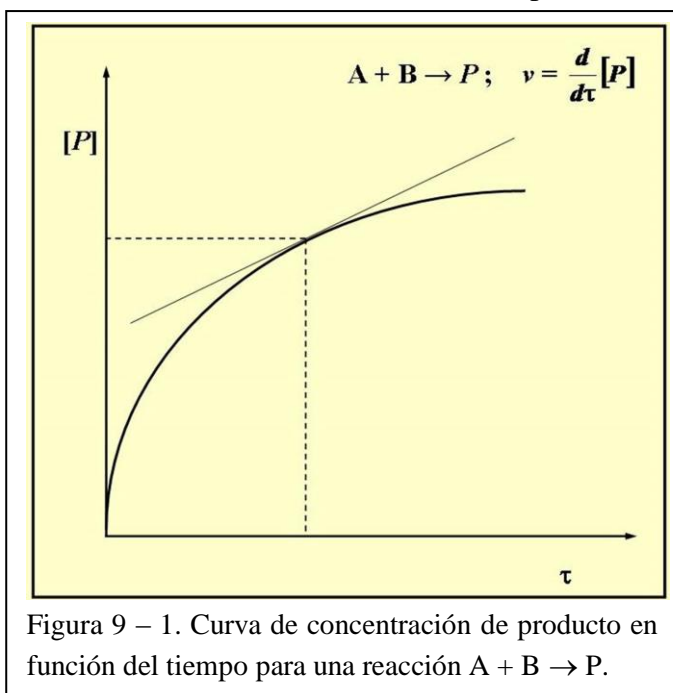


Figura 9 – 1. Curva de concentración de producto en función del tiempo para una reacción $A + B \rightarrow P$.

calorífica, del calor liberado en la reacción, del espectro de resonancia magnética nuclear, etc.

9 – 4. Análisis de los resultados experimentales

Si se representa gráficamente la concentración de un producto en función del tiempo que transcurre desde el comienzo de la reacción, la velocidad de reacción en un instante dado viene medida por la pendiente de la curva en ese instante. El diagrama de la Figura 9 – 1 muestra una curva de concentraciones en función del tiempo para

una reacción general del tipo $A + B \rightarrow P$.

9 – 5. Factores que influyen en la velocidad de una reacción química dada

Resulta obvio que la velocidad de una reacción química depende de la naturaleza de las sustancias actuantes. Pero para unos reactantes determinados, se ha encontrado que la velocidad de la reacción varía con la *concentración* de las sustancias actuantes y la *temperatura*. Además, la velocidad de una reacción puede ser afectada por la presión, la presencia de sustancias cuyas fórmulas no aparecen en la ecuación estequiométrica (pero que intervienen en la reacción), por la

acción radiación electromagnética de determinados intervalos de longitudes de onda (UV, IR, o radiaciones ionizantes como X o γ), etc.

9 – 6. Reacciones químicas en sistemas homogéneos. Orden y molecularidad

Comenzaremos nuestro estudio por los sistemas homogéneos y especialmente por los gaseosos. Muchos de los resultados obtenidos para los sistemas gaseosos son también aplicables a las reacciones en disolución, pero frecuentemente el disolvente, aun cuando esté ausente de la ecuación estequiométrica, juega un papel importante en el mecanismo y velocidad de la reacción.

En algunos casos la velocidad de reacción es considerablemente modificada por la iluminación incidente (reacciones fotoquímicas) o por la presencia de sustancias extrañas (reacciones catalíticas). Como la velocidad de reacción es siempre función de la temperatura –más adelante estudiaremos la relación entre ambas variables – de momento limitaremos nuestro estudio a los procesos que transcurren a temperatura constante.

En la sección 5 – 6 del capítulo V, hicimos referencia a la ley de acción de masas, enunciada en 1867 por Cato Maximilian Guldberg y Peter Waage. Ellos encontraron que para una transformación química irreversible del tipo



la velocidad de reacción en cada instante es proporcional al producto de la concentración molar de A y de la concentración molar de B

$$v = k [A][B]$$

Posteriormente llegamos a la conclusión de que es más riguroso utilizar actividades en lugar de concentraciones. Sin embargo, para concentraciones moderadas o bajas, el uso de concentraciones en lugar de actividades no introduce desviaciones importantes en los cálculos cinéticos, por lo que se acostumbra a usar las concentraciones molares evitando de esa manera la determinación, no siempre sencilla, de los coeficientes de actividad.

Notemos que la velocidad de reacción puede expresarse en función de alguna potencia de la concentración (en rigor, de la actividad) de las sustancias reaccionantes.

Se denomina orden de una reacción con respecto a un determinado reactivo al exponente que afecta a su concentración en la expresión formal que liga la velocidad de reacción con las concentraciones de las sustancias reaccionantes, y orden global de la reacción a la suma de todos los exponentes citados.

Por otra parte,

Se llama molecularidad de una reacción al número que resulta de sumar todos los coeficientes de los reactantes que figuran en la ecuación estequiométrica

No se conocen reacciones en sistemas homogéneos gaseosos de orden superior a 3, y aun el número de reacciones de tercer orden conocidas es muy pequeño. La razón de ello está en que la reacción exige la proximidad de las moléculas reaccionantes, y la probabilidad de un choque simultáneo entre tres moléculas (como puede deducirse de la teoría cinética) es pequeña. La probabilidad de un choque simultáneo de cuatro moléculas es tan exigua que tal proceso no sería observable.

9 – 7. Reacciones simples y compuestas

Ya hemos indicado que muchos procesos químicos son el resultado de varias reacciones sucesivas, opuestas, paralelas o concurrentes. Esta complejidad de mecanismo se refleja en la cinética formal, dando lugar a expresiones complicadas para la relación entre la velocidad de reacción y las variables que influyen sobre ella.

Aquellas reacciones que ocurren en una sola etapa se llaman reacciones simples o elementales, mientras que las que ocurren en varias etapas, dando lugar a la formación de varios productos intermedios, se llaman reacciones compuestas.

Frecuentemente coinciden el orden y la molecularidad, y este hecho se da siempre en las reacciones elementales, de modo que la no coincidencia es indicación de que el proceso en cuestión es una reacción compuesta. Sin embargo, existen reacciones complejas cuya cinética formal es análoga a la de un proceso elemental.

Comenzaremos nuestro estudio por las reacciones más sencillas, es decir, por aquellas no equilibradas cuyo mecanismo consiste en un solo acto elemental en el que participan no más de tres moléculas.

9 – 8. Reacciones de primer orden

En una reacción de primer orden la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de uno sólo de los reactantes. Si llamamos c a la concentración de ese reactante, esa condición puede expresarse matemáticamente mediante la ecuación

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc \quad (9 - 4)$$

en la que el signo negativo indica que la concentración c decrece mientras el tiempo τ aumenta. La constante de proporcionalidad k , recibe el nombre de *constante de velocidad* o *velocidad específica*, ya que mide la velocidad de reacción por unidad de concentración, y tiene un valor definido para cada reacción y a una temperatura dada. Si llamamos c_0 a la concentración inicial del reactante en el instante $\tau_0 = 0$ y c a la concentración del mismo al tiempo τ , ordenando e integrando la (9 – 4)

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = k \int_0^\tau d\tau$$

cuyo resultado es

$$\ln \frac{c_0}{c} = k\tau$$

de donde

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c} \quad (9-5)$$

Usualmente la ecuación (9-5) no se expresa en función de los moles de reactante que se consumen sino en función de los moles del mismo que quedan. Si llamamos a al número de moles de reactante presente inicialmente en la unidad de volumen del sistema que reacciona y x al número de moles por unidad de volumen que han reaccionado al tiempo τ , $a - x$ representará el número de moles por unidad de volumen que quedan sin reaccionar al cabo de dicho lapso. Por lo tanto, c_0 es proporcional a a y c es proporcional a $a - x$, de manera que la (9-5) se transforma en

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{\tau} \log \frac{a}{a-x} \quad (9-6)$$

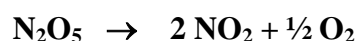
Notemos que el cociente $a/(a-x)$ de la (9-6) es un número y por lo tanto es independiente de las unidades empleadas para expresar las concentraciones, siempre que sean las mismas para a que para $a-x$, pudiendo emplearse fracciones molares, presiones parciales, etc. La constante de velocidad tiene las dimensiones de la inversa del tiempo y por ello se la suele expresar en s^{-1} .

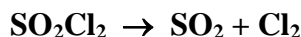
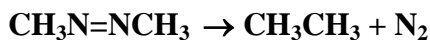
Otra de las características que surgen de la (9-6) es que el tiempo para completar cualquier fracción definida de la reacción es independiente de la concentración inicial. De estos tiempos, el que se usa con mayor frecuencia es el requerido para que la concentración inicial se reduzca a la mitad. Este tiempo se llama *período de semirreacción*, *período de semivida* o *vida media*. En el período de semirreacción $x=a/2$ y de la (9-6) se obtiene

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (9-7)$$

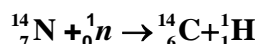
Esto significa que, para una reacción de primer orden, lleva el mismo tiempo reducir a la mitad una concentración 2 molar que una concentración 0,003 molar.

Entre los ejemplos típicos de reacción de primer orden en fase gaseosa podemos mencionar:





Otro grupo de ejemplos de reacciones de primer orden lo proporciona la desintegración de sustancias simples radiactivas, en este caso la vida media se llama también *período de semidesintegración* y varían desde algunas millonésimas de segundos para núclidos muy inestables hasta un millón de años para el torio y el uranio. Un ejemplo interesante de este tipo de reacciones lo constituye la desintegración del ^{14}C que se utiliza para la determinación de la antigüedad de objetos arqueológicos. El nitrógeno de la alta atmósfera es bombardeado constantemente por neutrones cósmicos convirtiéndose en ^{14}C



La abundancia de este isótopo es del orden del 10^{-4} %. Estos átomos se oxidan a dióxido de carbono y eventualmente son absorbidos por los vegetales que, a su vez, son consumidos por los animales. Este núclido¹ es radiactivo y emite una partícula β de baja energía en un proceso de primer orden que tiene una vida media de 5668 años. Se ha determinado con bastante precisión el balance entre la ingesta de ^{14}C y su desintegración radioactiva. En los organismos vivos, se alcanza un nivel estacionario en el cual la radioactividad del ^{14}C es de $15,3 \pm 0,1$ desintegraciones por minuto por gramo de carbono natural. Cuando la vida cesa se detiene la ingesta y la radioactividad disminuye con la vida media indicada. Conociendo los valores medios para un organismo viviente y midiendo los correspondientes a un resto fósil, puede determinarse con bastante precisión cuando el fósil cesó de absorber ^{14}C . Esta técnica de “fechado” ha confirmado las edades de numerosos objetos de importancia histórica, como los rollos del mar Muerto, con una concordancia sorprendente. En 1960 se le otorgó el premio Nobel al Dr. W.F.Libby de la U.C.L.A. quien desarrolló esta técnica. En la actualidad resulta accesible comercialmente un equipo completo para el fechado por ^{14}C de muestras que tengan una antigüedad de hasta 45000 años.

9 – 9. Reacciones de segundo orden

La velocidad de una reacción de segundo orden depende de dos términos de concentración, que pueden referirse a la misma especie o a especies químicas diferentes. En el primer caso, la reacción es del tipo



de modo que la ecuación de velocidad viene dada por

¹ También se lo llama nucleido.

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2 \quad (9-8)$$

donde c_A es la concentración de la sustancia reaccionante A en cualquier instante τ . Si llamamos c_0 a la concentración inicial del reactante en el instante $\tau_0 = 0$ y c a la concentración del mismo al tiempo τ , ordenando e integrando la (9-8)

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = k \int_0^\tau d\tau$$

cuya resolución da

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) \quad (9-9)$$

y, si expresamos esta ecuación en función de las concentraciones de A que van quedando, nuevamente llamamos a a la concentración inicial y $a - x$ al número de moles por unidad de volumen que quedan sin reaccionar al cabo del tiempo τ ,

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)} \quad (9-10)$$

Las reacciones de segundo orden pueden corresponder a especies químicas distintas A y B, representadas por una ecuación del tipo



en este caso, la velocidad de la reacción estará dada por una expresión del tipo

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = kc_Ac_B \quad (9-11)$$

Si llamamos a y b , al número de moles de las sustancias A y B que se encuentran en un volumen dado en el instante $\tau = 0$ y x al número de moles de cada una que reaccionaron al tiempo τ los moles de A y B que quedan sin reaccionar en ese instante serán $a - x$ y $b - x$, con lo que la ecuación (9-11) toma la forma

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k(a-x)(b-x) \quad (9-12)$$

Si se parte de cantidades equimoleculares de A y B, $a = b$ y la ecuación (9-12) se reduce a

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^2 \quad (9-13)$$

cuya integración conduce a

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)} \quad (9-10)$$

Pero si se parte de concentraciones iniciales distintas de A y B, la integración de la (9-12) conduce a

$$k = \frac{2,303}{\tau(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (9-14)$$

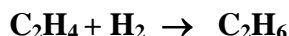
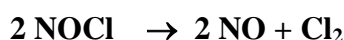
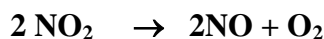
En ambos casos las dimensiones de k son las de la inversa de un tiempo multiplicada por la inversa de una concentración

En el caso de partir de cantidades equimoleculares de A y B, el período de semirreacción es

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{ka} \quad (9-15)$$

En este caso, el tiempo para que la concentración de reactantes se reduzca a la mitad, o a cualquier otra fracción definida de la inicial, es inversamente proporcional a las concentraciones iniciales de los reactantes.

Entre los ejemplos más comunes de reacciones de segundo orden en fase homogénea gaseosa podemos mencionar



Las reacciones de segundo orden son más numerosas en solución acuosa.

9 – 10. Degeneración del orden. Reacciones de pseudoprimer orden

Si en un proceso elemental bimolecular mantenemos artificialmente constante la concentración de uno de los reactivos, por ejemplo la de B, la ecuación diferencial (9-12) se reduce a

$$\frac{dx}{d\tau} = kb(a-x)$$

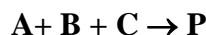
que integrada da

$$kb = \frac{2,303}{\tau} \log \frac{a}{(a-x)} \quad (9-16)$$

Ecuación análoga a la de una reacción de primer orden como la (9-6) con una constante numéricamente igual a kb , esto es, dependiente de la concentración inicial del reactivo B que se repone. Al mismo resultado se llega cuando la concentración inicial de uno de los reactivos es mucho mayor que la del otro, es decir, si $b \gg a$, ya que en tal caso x será despreciable frente a b . Tales circunstancias se dan, p. ej., en las reacciones en disolución cuando uno de los reactivos actúa simultáneamente como disolvente, tal el caso de las hidrólisis en solución acuosa.

9-11. Reacciones de tercer orden

Se conocen muy pocas reacciones gaseosas de tercer orden. En principio pueden dar lugar a reacciones de tercer orden los procesos elementales del tipo



que con las condiciones y notación utilizadas para los procesos de segundo orden se traducen en las ecuaciones diferenciales

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^3 \quad (9-17)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-2x)^2(b-x) \quad (9-18)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)(b-x)(c-x) \quad (9-19)$$

La integración de estas expresiones es un problema matemático sencillo, puesto que es posible, en todos los casos, la separación de variables, y da lugar respectivamente a

$$k = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{2ax - x^2}{a^2(a-x)^2} \right] \quad (9-20)$$

$$k = \frac{1}{\tau(2b-a)^2} \left[\frac{(2b-a)2x}{a(a-2x)} + \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right] \quad (9-21)$$

$$k = \frac{\left\{ (b-c) \ln \left[\frac{(a-x)}{a} \right] + (c-a) \ln \left[\frac{(b-x)}{b} \right] + (a-b) \ln \left[\frac{(c-x)}{c} \right] \right\}}{\tau(a-b)(b-c)(c-a)} \quad (9-22)$$

En todos los casos, las dimensiones de k son las de la inversa de un tiempo por la inversa del cuadrado de una concentración.

No detallaremos los casos particulares en los que las reacciones de tercer orden degeneran en reacciones de pseudo segundo o pseudo primer orden.

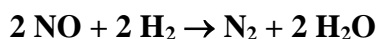
Si suponemos que las concentraciones son todas iguales, con lo que se cumple la (9-20) se puede calcular el tiempo requerido para que se efectúe una fracción definida de la reacción. En particular para el período de semirreacción

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2ka^2} \quad (9-23)$$

es decir, el tiempo requerido para completar la mitad de una reacción de tercer orden, o cualquier otra fracción, es inversamente proporcional al cuadrado de la concentración inicial de las sustancias reaccionantes.

9 – 12. Reacciones que se producen en etapas

Las reacciones en fase gaseosa de tercer orden son bastante raras y las de orden superior se pueden considerar inexistentes. Para explicar el hecho de que en muchos procesos la ecuación estequiométrica involucra tres o más moles de sustancias reaccionantes se recurre a la hipótesis de que la reacción no es simple sino compuesta, es decir, ocurre en dos o más etapas. Un caso muy estudiado lo constituye la reacción entre el óxido nítrico y el hidrógeno. Los estudios cinéticos, demuestran que la reacción es de tercer orden sin embargo, la ecuación estequiométrica involucra cuatro moles de reactantes



en este caso, se supone que la reacción ocurre en dos etapas. En la primera se forma agua oxigenada



El agua oxigenada en presencia de hidrógeno, se reduce rápidamente formando agua



Ya hemos dicho que la etapa lenta es la determinante de la velocidad de reacción y, en este caso, es de tercer orden.

9 – 13. Determinación del orden de reacción

La determinación de la velocidad específica de reacción debe hacerse por vía experimental y su cálculo sería un problema matemático sencillo si se conociese previamente el orden de la reacción. Bastaría con tomar medidas de la concentración en dos instantes diferentes, e introducir estos datos de concentración y tiempo en la ecuación integrada correspondiente para despejar el valor de k . Sin embargo, el problema presenta algunas dificultades prácticas debidas a los errores experimentales en la obtención de los datos necesarios, especialmente en las reacciones muy rápidas, ya que el análisis químico del sistema para determinar las concentraciones exige frecuentemente tiempos de un orden de magnitud comparable con los de reacción. Para evitar que el sistema siga reaccionando durante el análisis se ha recurrido a «bloquear» los procesos, bien rebajando rápidamente la temperatura del sistema, bien diluyéndolo o añadiendo reactivos que impidan de algún modo el progreso de la reacción. El desarrollo de los métodos instrumentales de análisis ha permitido seguir en muchos casos el progreso de la reacción mediante la observación de alguna magnitud física (presión, densidad, poder rotatorio óptico, potencial de electrodo, índice de refracción, etc.) que se mide de forma continua e inmediata. Incluso ha sido posible, en algunos casos, medir directamente la velocidad de reacción facilitando así la utilización de la ecuación diferencial (variables velocidad y concentración) para el cálculo de k . No obstante, la presencia inevitable de errores origina siempre una cierta indeterminación en los valores de k obtenidos.

El problema se complica sobremanera por el hecho de ser desconocido casi siempre el orden de la reacción, dato imprescindible para seleccionar la ecuación aplicable a cada caso particular. Conviene recordar que no es suficiente conocer el orden global, sino que es preciso saber el orden respecto a cada reactivo, y en este sentido resultan de gran utilidad los métodos de reducción del orden por degeneración a los que hemos aludido anteriormente.

La determinación simultánea de la constante y del orden es un problema experimental difícil aun en el caso de reacciones elementales como las que hemos comentado. No entraremos aquí en la descripción de los diferentes métodos matemáticos y experimentales que han sido sugeridos para resolver este problema, pero parece oportuno hacer hincapié en sus dificultades y en la gran imprecisión de que adolecen frecuentemente los resultados obtenidos. La utilización de estos resultados debe hacerse siempre con gran cautela, evitando sobre todo su extrapolación para períodos de tiempo o condiciones experimentales muy diferentes de las utilizadas en su determinación.

En algunos casos se suele determinar el tiempo de semirreacción. Este tiempo responde a una expresión general

$$\tau_{1/2} = cte \times \frac{1}{c_0^{n-1}} \quad (9 - 24)$$

El proceso para determinar el orden consiste en variar las concentraciones iniciales de las sustancias reaccionantes y medir el tiempo que demoran en reducirse a la mitad.

En otros casos se utiliza el llamado método diferencial. Este método se fundamenta en el hecho de que al tomar dos concentraciones diferentes c_1 y c_2 de las sustancias reaccionantes, la ecuación de velocidad se transforma en

$$-\frac{dc_1}{d\tau} = kc_1^n \quad \text{y} \quad -\frac{dc_2}{d\tau} = kc_2^n$$

Tomando logaritmos y restando

$$n = \frac{\log\left(-\frac{dc_1}{d\tau}\right) - \log\left(-\frac{dc_2}{d\tau}\right)}{\log c_1 - \log c_2} \quad (9 - 25)$$

Se representa gráficamente la variación de concentración c de las sustancias reaccionantes en función del tiempo y se determina la pendiente de la curva para dos valores distintos de la concentración (c_1 y c_2). Luego se representa el logaritmo de $-dc/d\tau$ en función de c , la pendiente de la recta da el valor buscado de n . Si en la reacción intervienen, por ejemplo, dos sustancias reaccionantes A y B, cuyas concentraciones pueden afectar la velocidad de la reacción, se realizan dos series de experimentos. En la primera serie se varía c_A manteniendo constante c_B y en la segunda serie se varía c_B manteniendo constante c_A . De esta manera se determinan los órdenes parciales en A y B y el orden total n será la suma de los órdenes parciales.

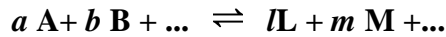
9 – 14. Reacciones compuestas

Hasta ahora hemos estudiado solamente las reacciones que transcurren mediante un solo proceso elemental. Cuando la reacción global es fruto de varios procesos simples, la cinética formal suele adquirir también mayor complejidad. No podríamos examinar aquí los numerosos casos particulares posibles y nos limitaremos a tocar solamente aquellos que, por ser más frecuentes o ilustrativos, tengan mayor utilidad. Estos procesos compuestos pueden consistir en la presencia simultánea de varias reacciones elementales consecutivas. Una mayor complejidad existe en las reacciones en cadena, ramificadas, equilibradas sucesivas, etc., que podríamos clasificar como reacciones complejas.

9 – 15. Reacciones de equilibrio u opuestas

Hasta ahora hemos considerado reacciones que consideramos irreversibles desde el punto de vista químico, es decir, en las cuales el equilibrio está muy desplazado hacia la formación de productos o cuando se impide la consecución del equilibrio eliminando los productos del sistema reaccionante a medida que se van originando. Pero en muchos casos reactantes y productos

alcanzan un equilibrio en el que cesa aparentemente el curso de la reacción. Podemos considerar que en tales sistemas se verifican dos reacciones opuestas y simultáneas



caracterizadas por diferentes velocidades de reacción. Supongamos que las sustancias actuantes se encuentran diluidas a concentraciones lo suficientemente bajas como para poder reemplazar sus actividades por sus respectivas concentraciones y que tanto en la reacción directa como en la inversa coinciden el orden con la molecularidad. En el equilibrio se igualan las velocidades de los procesos directo e inverso, con lo cual la velocidad total del proceso se hace cero. Si el proceso directo está caracterizado por la velocidad v_d

$$v_d = k_D c_A^a c_B^b \dots$$

y el proceso inverso por la velocidad v_i

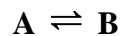
$$v_i = k_i c_L^l c_M^m \dots$$

La igualdad de ambas velocidades conduce a

$$\left[\frac{c_L^l c_M^m \dots}{c_A^a c_B^b \dots} \right]_{\text{equilibrio}} = \frac{k_D}{k_i} \quad (9 - 26)$$

y comparando el primer miembro de la (9 - 26) con el primer miembro de la (5 - 17) encontramos que el cociente de las velocidades específicas es igual a la llamada “constante de equilibrio en función de las concentraciones” K'_C .

Como ejemplo del tratamiento matemático seguido en el estudio de las reacciones de equilibrio consideraremos dos casos: una reacción de primer orden equilibrada por otra también de primer orden. Supongamos una reacción del tipo



en la que son de primer orden tanto el proceso directo como el inverso, y sea a la concentración inicial de reactivo y x la transformación de reactivo en producto.

La velocidad de la reacción directa es

² Determinaciones precisas demostraron que K'_C es sólo constante para soluciones gaseosas ideales o soluciones líquidas diluidas no conductoras de la electricidad, por lo que debe utilizarse la constante de equilibrio en función de las actividades.

$$\frac{dx}{d\tau} = k_d(a - x) - k_i x \quad (9 - 27)$$

donde $k_d(a - x)$ es la velocidad efectiva en el sentido de la reacción directa y $k_i x$ es la velocidad de la reacción inversa.

Si x_e es la variación de la concentración cuando se ha alcanzado el equilibrio,

$$k_d(a - x_e) = k_i x_e \quad (9 - 28)$$

Notemos que x_e representa tanto el número de moles de B que se han formado o el número de moles de A que se han transformado.

De las ecuaciones (9 - 26) y (9 - 27) se deduce

$$\frac{dx}{d\tau} = k_d(a - x) - \frac{k_d x}{x_e}(a - x_e)$$

o

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_d a}{x_e}(x_e - x) \quad (9 - 29)$$

La integral de la ecuación (9 - 29) es

$$\frac{k_d a}{x_e} = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) \quad (9 - 30)$$

Si la constante de la reacción inversa es nula ($k_i = 0$), la reacción no es de equilibrio y todo el reactivo puede transformarse en producto ($x_e = a$). De este modo la ecuación (9 - 30) se convierte en la (9 - 6) que corresponde a una ecuación de primer orden no equilibrada.

9 - 16. Reacciones paralelas

Bajo este nombre se agrupan todos aquellos procesos en los cuales se verifican dos o más reacciones simultáneas y en el mismo sentido. Entre las diversas posibilidades, consideraremos el caso en que los mismos reactivos pueden reaccionar según dos esquemas diferentes para dar productos distintos, tal sería el caso de la halogenación de algún hidrocarburo en fase gaseosa que puede originar dos isómeros de posición. Representaremos este caso mediante las ecuaciones generales



A fin de no complicar demasiado los desarrollos, supondremos que los reactivos A y B se encuentran inicialmente en proporciones estequiométricas y los productos están ausentes. Llamaremos a a la concentración inicial de A o de B, x a la cantidad de reactivo por unidad de volumen que ha desaparecido al cabo de un cierto tiempo τ , y a la cantidad de producto C que se ha formado por unidad de volumen en ese lapso y z a la cantidad de producto D que se ha formado por unidad de volumen en ese intervalo. Las velocidades con que se forman los productos son

$$\frac{dy}{d\tau} = k_1(a - x)^n$$

$$\frac{dz}{d\tau} = k_2(a - x)^m$$

donde k_1 y k_2 son las respectivas constantes de velocidad y n y m los respectivos órdenes de reacción.

La velocidad de desaparición de cualquiera de los reactivos será

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x)^n + k_2(a - x)^m \quad (9 - 31)$$

El caso más sencillo es aquel en el que las dos reacciones son del mismo orden, es decir, $n = m$. En este caso se verifica

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k_1}{k_2}$$

de donde

$$\frac{y}{z} = \frac{k_1}{k_2} \quad (9 - 32)$$

o sea, las cantidades de productos formados son proporcionales a las respectivas constantes de velocidad. Además

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_2)(a - x)^n$$

que es fácilmente integrable, dando para $n = 1$

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \quad (9-33)$$

y para $n = 2$

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)} \quad (9-34)$$

La desaparición de reactivo sigue una cinética análoga a la de una reacción del mismo orden cuya constante de velocidad fuese igual a la suma de las constantes de las reacciones paralelas.

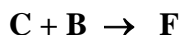
Cuando $n \neq m$ la integración de la (9-31) también es posible, aunque la solución es más complicada.

9-17. Reacciones consecutivas

Se incluyen dentro de esta denominación todos los procesos en los que el producto de una reacción actúa como reactante de otra posterior. Debemos diferenciar las reacciones del tipo



de las del tipo



Estas últimas se llaman *reacciones consecutivas competitivas*, mientras las del primer grupo se llaman *reacciones consecutivas no competitivas*.

Las reacciones consecutivas no competitivas pueden dar lugar a ecuaciones de gran complicación. El caso más sencillo es aquel en el que hay dos procesos consecutivos de primer orden en donde las velocidades no difieren mucho



Supongamos que el volumen del sistema se mantiene constante, que la concentración inicial de A es a y que las concentraciones iniciales de B y C son cero. Llamando $a-x$, y y z , respectivamente, a las concentraciones instantáneas, se verifica en todo momento que

$$y = x - z \quad (9-35)$$

la transformación de A sigue una cinética de primer orden para la cual

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$$

de donde

$$a-x = a \exp(-k_1 \tau)$$

A su vez, la concentración de C varía según

$$\frac{dz}{d\tau} = k_2 y \quad (9-36)$$

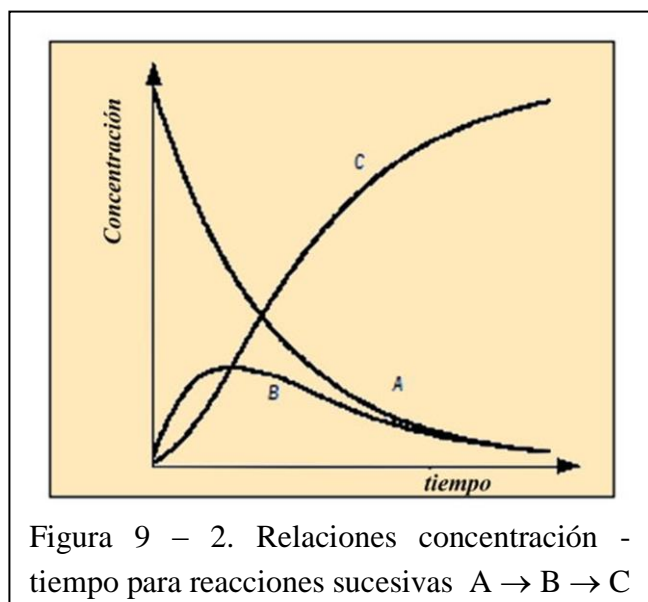
y la concentración de B, varía según

$$\frac{dy}{d\tau} = k_1(a-x) - k_2 y \quad (9-37)$$

la integración de esta ecuación diferencial nos lleva a

$$y = \frac{ak_1 [\exp(-k_1 \tau) - \exp(-k_2 \tau)]}{k_2 - k_1} \quad (9-38)$$

$$z = \frac{a[k_1 - k_2 + k_2 \exp(-k_1 \tau) - k_1 \exp(-k_2 \tau)]}{k_1 - k_2} \quad (9-39)$$



En el gráfico de la Figura 9 – 2 se representan los valores de las concentraciones A, B y C en función del tiempo. Puede observarse que la concentración del producto intermedio pasa por un máximo para luego ir disminuyendo. Esto tiene gran importancia cuando el producto que se quiere obtener es el intermedio y evitar que se transforme en C, a partir de las curvas se puede encontrar el tiempo óptimo para obtener el mayor rendimiento en esa sustancia. La concentración máxima del producto intermedio está dada por la fórmula

$$y_{max} = a \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_2 / (k_2 - k_1)}$$

y esa concentración se alcanza en el tiempo

$$\tau_{max} = \ln \frac{k_2 / k_1}{k_2 - k_1}$$

Si la primera etapa es mucho más lenta que la segunda, será $k_2 \gg k_1$ y la (9 – 39) se reduce a

$$z = a[1 - \exp(-k_1\tau)]$$

que nos dice que el proceso global equivale a una reacción de primer orden. Si, por el contrario, $k_1 \gg k_2$ la concentración de C viene dada por

$$z = a[1 - \exp(-k_2\tau)]$$

En ambos casos es la reacción más lenta la que determina la velocidad de formación del producto final. Esta deducción es aplicable a toda clase de reacciones consecutivas.

Cuando los procesos consecutivos son de órdenes superiores al primero o intervienen reacciones de equilibrio, se obtienen expresiones más complicadas y, en muchos casos, las ecuaciones diferenciales carecen de solución exacta.

Para reacciones consecutivas competitivas el tratamiento matemático es aún más complicado.

9 – 18. Reacciones en cadena

Un caso particular de reacciones consecutivas son las llamadas reacciones en cadena. En ellas, uno de los productos, intermedios es siempre un radical libre. Recordemos que un radical libre es un átomo o grupo atómico que tiene un electrón desapareado. Los radicales libres son altamente reactivos, interactuando con moléculas u otros radicales libres para aparear su electrón célibe, por eso se los llama portadores de cadena.

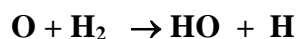
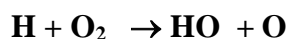
La formación de radicales libres se efectúa por acción de calor, por radiación electromagnética de un intervalo de longitudes de onda apropiado – en algunos casos basta la luz visible, en otros se requiere luz UV y en otros se requieren radiaciones de frecuencias mayores – o por efecto de la presión. El proceso de reacción en cadena tiene tres estadios definidos. El primero se llama *iniciación*, y es aquel en que se forman los primeros radicales libres. El segundo estadio se llama *propagación* y se caracteriza por la interacción entre un radical libre con una molécula generando

un radical libre de otra especie. El tercer estadio se denomina *terminación* y en el se verifica la unión de dos radicales libres entre sí.

Las reacciones en cadena se suelen clasificar en reacciones de cadena ramificada y de cadena no ramificada según que, a medida que la reacción progresa el número de portadores aumenta incesantemente o permanece constante. Un ejemplo típico de reacción en cadena ramificada lo constituye la síntesis del H_2O . Si la reacción se inicia por encima de los 700 K o a 550 K y 100 hPa

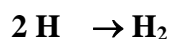


Los radicales libres HO reaccionan con las moléculas de hidrógeno formando H_2O y radicales libres hidrógeno, los que disocian nuevas moléculas de O_2 , haciendo progresar cíclicamente la reacción



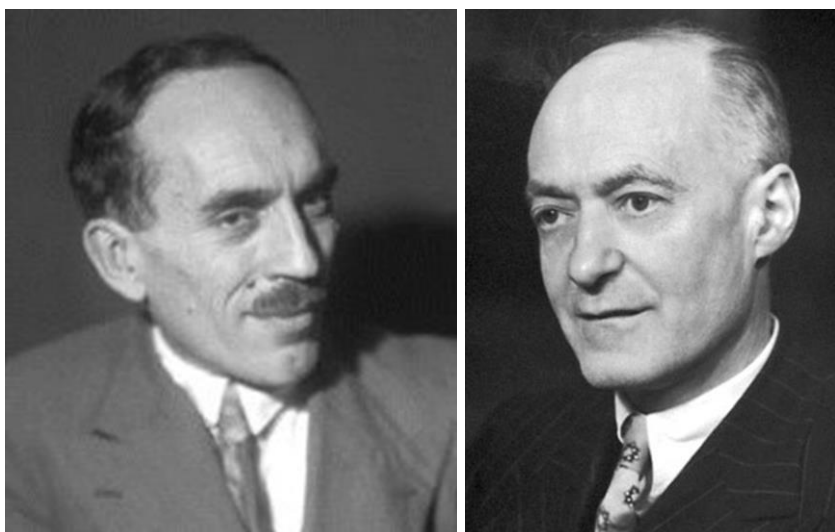
.....

La reacción continúa mientras haya radicales libres de especies distintas y termina o cuando se combinan todas las moléculas de cloro con las de hidrógeno o cuando se combinan átomos iguales regenerando a los reactantes



La reacción de propagación es exotérmica y rápida, notemos que en esta etapa se forman dos radicales a partir de uno, por ello recibe el nombre de reacción de cadena ramificada. Si la velocidad de ramificación es mayor que la velocidad de terminación, el número de radicales libres aumenta exponencialmente con el tiempo y el resultado es una explosión.

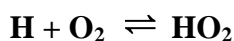
La explosión en las reacciones de cadena ramificada provocó desde principios de siglo la curiosidad de los científicos. Nikolai Nikolayevich Semionov en 1927 y Cyril Norman Hinshelwood en 1928, demostraron que la explosión en este tipo de reacciones, ocurre solamente en determinados intervalos de presiones. En el ejemplo que hemos comentado, para un intervalo de temperaturas dado, un incremento de la presión va acompañado por un aumento en la velocidad de la reacción, tal como podría esperarse a partir de consideraciones cinéticas. Sin embargo, a partir de cierta presión, la reacción se hace bruscamente explosiva, tal como la hemos descrito. El carácter explosivo subsiste ante nuevos incrementos de presión pero, curiosamente, a partir de un valor dado de la presión la reacción deja de ser explosiva y transcurre en condiciones controladas.



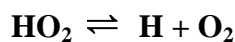
N.N. Semionov (1896 – 1986) y C. N. Hinshelwood (1897 – 1967) compartieron el Premio Nobel de Química 1956

Si se sigue aumentando la presión, se llega hasta un nuevo valor a partir del cual la reacción vuelve a ser explosiva. La existencia de tales intervalos de presión para los que la reacción es explosiva se explica actualmente sobre la base de la interacción de las paredes del recipiente en el cual la reacción transcurre y los radicales libres. A bajas presiones los transportadores de cadena llegan hasta la pared del recipiente donde aparecen sus electrones

célibes con las partículas del mismo. De esta manera la cadena se va cortando y la reacción transcurre con velocidad mensurable. A partir de cierto valor de la presión, la velocidad de formación de los portadores supera a la velocidad con la que los mismos se anulan en las paredes. La velocidad de la reacción aumenta enormemente provocando la explosión. Este constituye el límite inferior del intervalo de explosión. Un subsiguiente incremento de la presión favorece el choque de las partículas en el gas hasta que, a una presión dada, la reacción deja de ser explosiva y comienza a ocurrir en régimen estacionario. Esto se debe a que comienzan a cobrar importancia reacciones secundarias del tipo

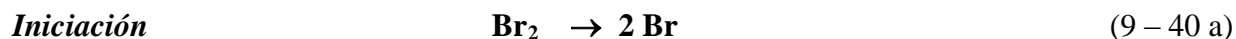


que forman radicales libres poco reactivos. En el límite superior del intervalo explosivo la velocidad con la cual los transportadores de cadena se aparean entre sí se hace igual a la velocidad con la cual se forman. El nuevo intervalo estacionario tiene un límite superior a partir del cual estos productos secundarios se descomponen generando más portadores activos



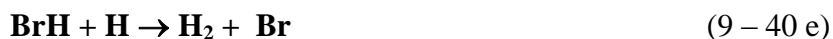
y la reacción vuelve a ocurrir en forma descontrolada.

En las reacciones de cadena no ramificada, el número de portadores de cadena permanece estacionario. Un ejemplo típico lo constituye la síntesis del bromuro de hidrógeno. La reacción se inicia por acción de la luz UV.





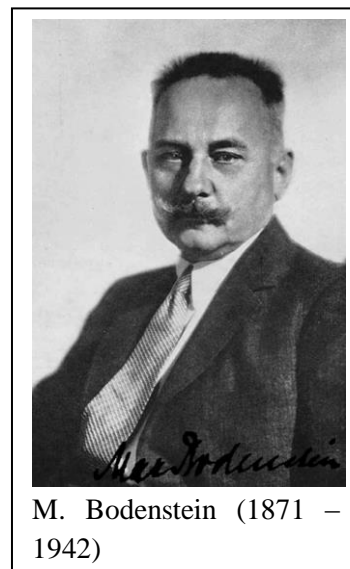
.....



En 1906 Max Bodenstein y S.C. Lind encontraron empíricamente la ecuación de velocidad para esta reacción. Su expresión fue

$$\frac{d}{d\tau} [\mathbf{HBr}] = \frac{k[\mathbf{H_2}][\mathbf{Br_2}]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{m[\mathbf{HBr}]}{[\mathbf{Br_2}]}}$$

donde k y m son constantes. La presencia en el denominador del cociente $[\mathbf{HBr}]/[\mathbf{Br_2}]$ implica que la presencia de producto disminuye la velocidad de la reacción, es decir, actúa como inhibidor. Esa inhibición disminuye si la concentración de $\mathbf{Br_2}$ es alta. La interpretación teórica de la ecuación fue desarrollada independientemente en 1919³ por J.A. Christiansen, K. F. Herzfeld y M. Polanyi. La reacción se inicia con la reacción (9 - 40 a) y el HBr se forma en las reacciones (9 - 40 b) y (9 - 40 c) y se elimina mediante la reacción (9 - 40 e).



Por lo tanto, la variación de la concentración de HBr con el tiempo estará dada por

$$\frac{d}{d\tau} [\mathbf{HBr}] = k_2[\mathbf{Br}][\mathbf{H_2}] + k_3[\mathbf{H}][\mathbf{Br_2}] + k_3[\mathbf{H}][\mathbf{HBr}] \quad (9 - 42)$$

En esta ecuación se incluyen las concentraciones de radicales libres H y Br, algo bastante difícil de medir. Por ello deben expresarse sus concentraciones en función de las concentraciones de especies moleculares, como el $\mathbf{H_2}$, $\mathbf{Br_2}$ o HBr. Dado que las concentraciones de los radicales libres son muy pequeñas y que la reacción no muestra ser de cadena ramificada, es válido suponer que la concentración de esos radicales no varían con el tiempo, es decir, se consumen a la misma velocidad que se forman. Si observamos las reacciones (9 - 40) la formación de los átomos de bromo e hidrógeno son

³ **JA Christiansen**, Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd. 1 (1919) 14. **KF Herzfeld**, Z. Elektrochem. 25 (1919) 301. **KF Herzfeld**, Ann. Phys. 59 (1919) 635. **M Polanyi**, Z. Elektrochem 26 (1920) 50

$$\frac{d}{d\tau} [\text{Br}] = 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{Br}]^2 + k_5[\text{H}][\text{HBr}]$$

$$\frac{d}{d\tau} [\text{H}] = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_5[\text{H}][\text{HBr}]$$

Las condiciones de estado estacionario son $d[\text{Br}]/d\tau = 0$ y $d[\text{H}]/d\tau = 0$. Por lo tanto, igualando a cero los primeros miembros de las ecuaciones anteriores y sumando los segundos miembros, encontramos

$$2k_1[\text{Br}_2] - 2k_4[\text{Br}]^2 = 0$$

de donde

$$[\text{Br}] = \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} \quad (9-43)$$

$$[\text{H}] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3[\text{Br}_2] + k_5[\text{HBr}]} \quad (9-44)$$

Reemplazando estos valores en la ecuación (9-42) se llega a

$$\frac{d}{d\tau} [\text{HBr}] = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_5[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]}} \quad (9-45)$$

que tiene la misma forma que la ecuación empírica de Bodenstein y Lind.

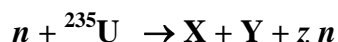
9 – 19. Fisión nuclear

El proceso de explosión de una bomba “atómica” es un proceso cinético parecido al de la reacción entre H_2 y O_2 aunque algo más simple.

En 1938, Otto Hahn al experimentar el efecto de los neutrones lentos sobre el ^{235}U observó que según los ensayos detectaba la presencia de bario entre los productos. Le envió el resultado a Lisa Meitner⁴ quien le confirmó que había "partido" a un átomo.

⁴ Lisa Meitner había sido colaboradora de Hahn y ese año había huido a Suecia a causa del hostigamiento nazi a los judíos. Conjuntamente con su sobrino Otto Robert Frisch, Meitner rehizo los cálculos y le confirmó a Hahn la fisión del ^{235}U .

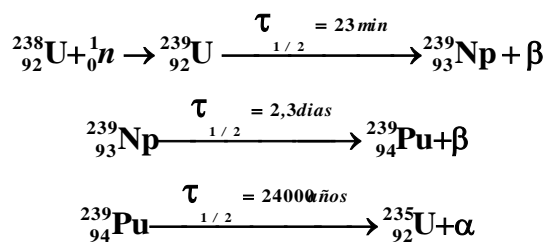
Si un núcleo de ^{235}U absorbe un neutrón térmico, se divide formando dos núclidos y libera varios neutrones. El fenómeno va acompañado por una disminución de la masa total que se traduce en la liberación de una cantidad equivalente de energía. Ese proceso de fisión puede expresarse como



donde los núclidos X e Y son los productos de la fisión y z es el número de neutrones liberados que oscila, en promedio, entre 2 y 3. Si la masa y la forma del ^{235}U están por debajo de ciertos valores que se llaman "críticos" los neutrones se dispersan e interactúan con algún otro material, antes de chocar con otros núcleos de uranio. A partir de los valores

críticos, la proporción de choques entre los neutrones y los átomos de uranio es tal que el número de neutrones producidos por la ramificación convierten a la reacción en explosiva. En los reactores nucleares, el proceso de fisión se realiza en forma controlada. En este caso, barras de ^{238}U enriquecido con ^{235}U se montan en una estructura con un moderador, que puede ser grafito o D_2O . El moderador hace que los neutrones emitidos a altas velocidades por el ^{235}U se transformen en neutrones "térmicos". Estos neutrones "térmicos" pueden seguir tres caminos: algunos prosiguen la cadena produciendo la fisión de otros átomos de ^{235}U , otros son capturados por átomos de ^{238}U y el resto es absorbido por las barras de control de reactor. El flujo de neutrones en el reactor es controlado constantemente, pudiéndose reducir o aumentar moviendo las barras de control hacia el interior o el exterior de la pila. Así se logra un flujo de neutrones apropiado para mantener la reacción en cadena a una velocidad moderada, pero absorbiendo los suficientes neutrones como para evitar la explosión.

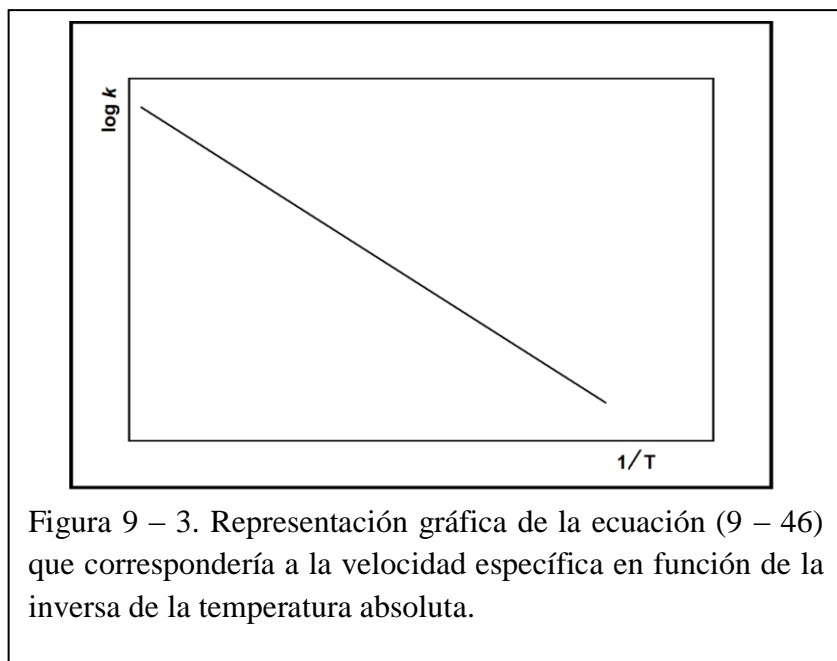
Los átomos de ^{238}U al absorber neutrones térmicos se desintegran formando neptunio y plutonio según



El plutonio producido puede contribuir a la reacción en cadena debido a que es fisionable mediante neutrones térmicos.



O. Hahn (1879 – 1968)



9 – 21. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de la reacción

Salvo raras excepciones, un aumento de la temperatura provoca un incremento significativo en la velocidad de la reacción, pudiendo duplicarse o triplicarse la velocidad específica por cada 10 grados de incremento de la temperatura.

Si, para una reacción determinada, se miden las velocidades específicas a

distintas temperaturas y se representa gráficamente el logaritmo de la velocidad específica en función de la inversa de la temperatura absoluta se obtienen rectas como la esquematizada en la Figura 9 – 3. Estas rectas se corresponden con expresiones del tipo

$$\log k = a - \frac{b}{T} \quad (9 - 46)$$

en las que a y b son constantes características de una reacción dada.

En 1889 Svante Arrhenius propuso la ecuación

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (9 - 47)$$

en la que la constante A se denomina factor de frecuencia y E se llama energía de activación de la reacción.

Comparando la ecuación (9 – 47) con la (9 – 46) se encuentra que

$$a = \log A \quad \text{y} \quad b = \frac{E}{2,303 R}$$

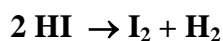
de manera que la energía de activación de la reacción puede evaluarse a partir de la pendiente de la curva $\log k = f(1/T)$ o, simplemente, calculando dos velocidades específicas k_1 y k_2 a dos temperaturas T_1 y T_2 y despejando E de la ecuación

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (9 - 47)$$

Consideremos una reacción que ocurra en fase gaseosa. Tomemos por caso, que la reacción sea de segundo orden y del tipo



La teoría cinética de los gases suministra un método para evaluar el número de choques por unidad de tiempo promedio entre las moléculas de X e Y a una cierta presión p y temperatura T . Así, por ejemplo se ha calculado que el número de choques entre moléculas de yoduro de hidrógeno a 556 K cuando su concentración es 1 mol/litro y su diámetro de choque es $3,5 \times 10^{-10} m$, es $6,0 \times 10^{31}$ por cm^3 y por segundo. Sin embargo, cuando se determina la velocidad de reacción para el proceso



en las mismas condiciones se encuentra que el número de moléculas que se disocian es de sólo $2,0 \times 10^{14}$ por cm^3 y por segundo. Esto significa que sólo un choque por cada 10^{17} es capaz de producir la disociación del IH.

Además, siendo el número de choques proporcional a la velocidad cuadrática media y, por consiguiente a la raíz cuadrada de la temperatura absoluta, un incremento de temperaturas de 556 a 566 aumentará el número de choques en un factor $(566/556)^{1/2}$, es decir, alrededor del 1%. Sin embargo, la velocidad de disociación del HI por ese aumento de temperaturas se incrementa en más de un 200 %.

Para poder explicar estos hechos experimentales, se postula que cuando chocan dos moléculas, la reacción se produce solo si poseen energía que superen cierto valor; todo choque entre moléculas que tengan energías inferiores a ese valor umbral, son ineficaces y no conducen a reacción alguna. La energía mínima que las moléculas deben adquirir para poder reaccionar cuando chocan, puede considerarse, en primera aproximación, igual a la energía de activación E . Ya hemos visto que no todas las moléculas de un gas que se encuentra a una determinada temperatura tienen la misma velocidad. Por lo tanto, habrá siempre algunas moléculas cuyas velocidades exceden el valor medio y, consecuentemente, sus energías exceden también el valor medio. La fracción del total de moléculas que superan el valor medio de la energía es muy pequeña lo que explica por qué sólo una pequeña fracción de choques es efectiva para producir la reacción. A medida que aumenta la temperatura, si bien el número de choques no aumenta mucho, se incrementa notablemente el número de moléculas cuyas energías tienen, al menos, la energía requerida para reaccionar.

Si las moléculas X e Y que intervienen en la reacción del ejemplo pudieran tratarse como esferas rígidas, poseyendo solamente energía cinética de traslación, la energía de activación se reduciría a esa energía de traslación a lo largo de la dirección en que chocan las moléculas. En ese caso, el número N_E del total de las N moléculas que tienen energía de activación E viene dada por una distribución de Boltzmann

$$\frac{N_E}{N} = \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (9 - 48)$$

Si E es, por ejemplo, 50 kcal y $T = 550 \text{ K}$ la fracción es $1,350 \times 10^{-20}$. En cambio si $T = 560 \text{ K}$, la fracción es $3,055 \times 10^{-20}$ lo que implica que ese aumento de 10 K aumenta el número de moléculas que alcanzan la energía de activación en un $126,3 \%$. Si llamamos z al número de choques, resulta que el número de choques efectivos es:

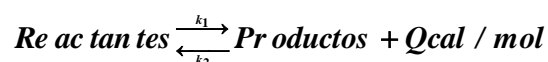
$$z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (9 - 49)$$

Comparando esta expresión con la ecuación de Arrhenius se observa que el factor de frecuencia equivale al número de choques. Se ha verificado esta teoría para el caso de la disociación del HI y otras reacciones en fase gaseosa de primer orden, o de moléculas sencillas, encontrándose bastante concordancia con los resultados experimentales. Para otros casos, como la combinación de dos moléculas de etileno, la discrepancia entre los valores experimentales de velocidad y los teóricos es muy grande. Estas discrepancias son tanto mayores cuanto más compleja es la estructura molecular, y esto se debe a la suposición inicial de que los choques moleculares son perfectamente elásticos (esferas rígidas) y que la energía de las moléculas es sólo cinética de traslación.

9 – 22. Velocidad de reacción y teoría del complejo activado

Las moléculas que son estables a una determinada temperatura tienen una energía potencial que es un mínimo compatible con su estructura. Al producirse la reacción química las partículas adquieren la configuración de producto, que corresponden a otro mínimo de energía potencial. En algún momento entre estos dos mínimos tiene que haber un máximo de energía potencial correspondiente a una configuración atómica que los reactantes deben adquirir durante la transformación química. En caso de no existir ese máximo, en todo choque, se produciría reacción, es decir, todos los choques serán efectivos. El proceso se esquematiza en la figura 9 – 4. Para superar esa barrera energética los reactantes requieren una energía E_1 y, si la reacción inversa puede tener lugar, los productos requieren una energía E_2 . Las energías E_1 y E_2 consideradas como energías de activación de las reacciones directa e inversa, están claramente relacionadas con el calor de reacción.

Para la reacción general



donde, si la reacción transcurre a presión constante, $Q = E_2 - E_1$ puede identificarse con la variación de entalpía asociada a la reacción, ΔH .

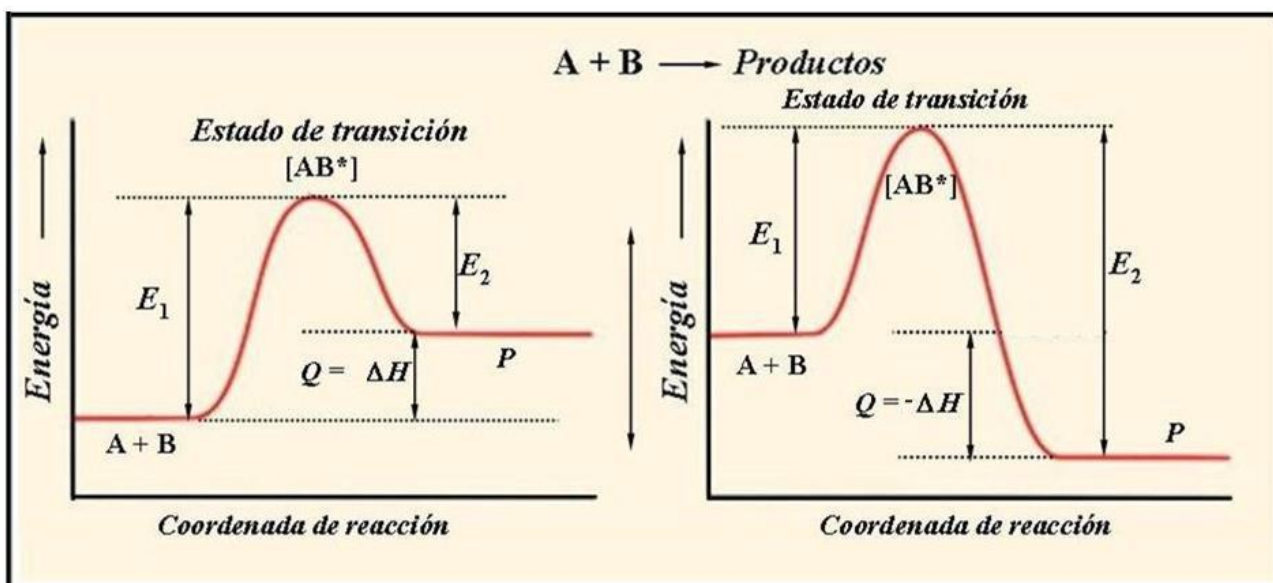


Figura 9 – 4. Variación de la energía potencial de las moléculas de sustancias reaccionantes cuando experimentan un cambio químico. El diagrama de la izquierda corresponde a una reacción endotérmica y el de la derecha a una reacción exotérmica.

En el equilibrio, la relación entre las concentraciones (en rigor, las actividades) de productos y reactivos es constante

$$\frac{[\text{Pr oductos}]_{\text{equil}}}{[\text{Re ac tan tes}]_{\text{equil}}} = \frac{k_1}{k_2} = K'_c \cong K_a \quad (9 - 50)$$

La dependencia de K_a con la temperatura viene dada por la ecuación de van't Hoff

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (5 - 47)$$

Sustituyendo K_a de la ecuación (9 – 50) y reemplazando ΔH por $E_2 - E_1$

$$\frac{d \ln(k_1 / k_2)}{dT} = \frac{E_2 - E_1}{RT^2}$$

o sea

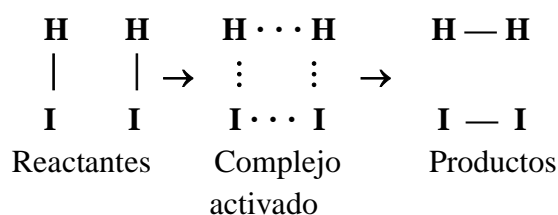
$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + J$$

y

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + J$$

expresiones del mismo tipo que la ecuación de Arrhenius.

Uno de los aspectos más importantes de estas consideraciones teóricas es el de la formación de un intermediario entre reactantes y productos cuando chocan las moléculas que alcanzan la energía de activación. Ese intermediario recibe el nombre de complejo activado o estado activado y difiere de reactantes y productos en que tiene una existencia transitoria y se descompone a una velocidad definida dando los productos de la reacción. Por caso, para la descomposición del HI en fase gaseosa, la formación del complejo activado se puede representar de la siguiente manera

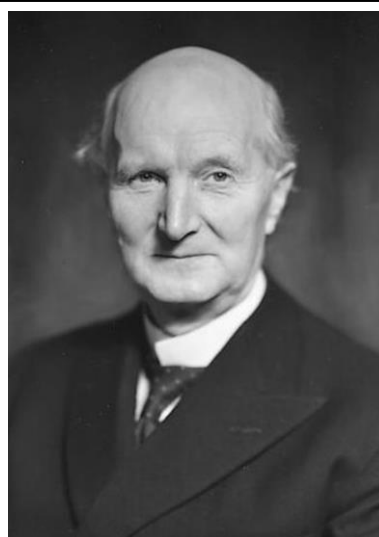


Aun en las reacciones de primer orden, en las que interviene una sola molécula, en cada etapa se requiere que se produzca alguna redistribución de los átomos de la molécula y de la energía para que se forme el complejo activado, como paso previo a la formación de productos. Sobre la base de la teoría del complejo activado

La energía de activación de una reacción se define como la energía adicional que deben adquirir las partículas de reactantes para formar el complejo activado de la reacción



J. N. Brønsted (1879 – 1947)



N. Bjerrum (1879 – 1958)

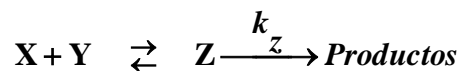
Dicho de otra manera, la energía de activación es la diferencia entre la energía del complejo activado y la de los reactantes.

9 – 23. Reacciones en soluciones de electrolitos. Efecto salino

En 1924 Johannes Nicolaus Brønsted (1879 – 1947) y Niels Bjerrum (1879 – 1958) propusieron una teoría en la que se incorpora el concepto de complejo activado para las reacciones en soluciones de electrolitos.

Consideremos dos especies químicas, X e Y, en solución de las cuales al menos una es

electrolito. Según esta teoría la reacción involucra, en primer lugar, la formación de un complejo activado Z que posteriormente dará lugar a los productos.



La velocidad con que se forman los productos será proporcional a la concentración de complejo activado Z

$$\mathbf{velocidad} = k_z c_z \quad (9 - 51)$$

En un instante dado, el complejo activado está en equilibrio con los reactantes X e Y. Por lo tanto podemos escribir la expresión de la constante de equilibrio

$$K_a = \frac{c_z \gamma_z}{c_x c_y \gamma_x \gamma_y} \quad (9 - 52)$$

donde se requiere incluir los coeficientes de actividad ya que hay electrolitos presentes.

Eliminado c_z de las ecuaciones (9 - 51) y (9 - 52)

$$\mathbf{velocidad} = \left(k_0 \frac{\gamma_x \gamma_y}{\gamma_z} \right) c_x c_y \quad (9 - 53)$$

en la que $k_0 = k_z K_a$

Como para una reacción de primero orden en X y primer orden en Y, la velocidad es

$$\mathbf{velocidad} = k c_x c_y \quad (9 - 54)$$

La velocidad específica k que se obtiene experimentalmente será

$$k = k_0 \frac{\gamma_x \gamma_y}{\gamma_z}$$

y, tomando logaritmos

$$\log \frac{k}{k_0} = \log \left(\frac{\gamma_x \gamma_y}{\gamma_z} \right) \quad (9 - 55)$$

Para soluciones medianamente diluidas, la variación de los coeficientes de actividad con la fuerza iónica del medio viene dada por la ecuación de Debye Hückel, suponiendo que la temperatura es 25 °C

$$\log \left(\frac{\gamma_x \gamma_y}{\gamma_z} \right) = -0,509 (z_x^2 + z_y^2 - z_z^2) \sqrt{\mu} \quad (9 - 56)$$

donde z_X , z_Y y z_Z son las cargas de X, Y, y Z, respectivamente. Dado que $z_Z = z_X + z_Y$, con los signos apropiados incluidos, la ecuación (9 – 56) se reduce a

$$\log \left(\frac{\gamma_x \gamma_y}{\gamma_z} \right) = -1,018 z_X z_Y \sqrt{\mu}$$

y la (9 – 55) se transforma en

$$\log \frac{k}{k_0} = -1,018 z_X z_Y \sqrt{\mu} \quad (9 - 57)$$

Si se determina experimentalmente el valor de k para la reacción entre X e Y, en presencia de un electrolito inerte, a varias fuerzas iónicas, la representación gráfica de $\log(k/k_0)$ en función de la raíz cuadrada de μ a 25 °C se obtendrá una línea recta con pendiente $-1,018 z_X z_Y$, especialmente si las soluciones son diluidas. Notemos el hecho de que la constante de velocidad específica k aumente o disminuya con la fuerza iónica depende de que las cargas de X e Y sean del mismo signo o signo contrario. Si X o Y es una molécula neutra, su carga es cero y k será independiente de la fuerza iónica. En la figura 9 – 5 se representan las curvas correspondientes a distintas reacciones en soluciones diluidas que es un proceso muy rápido, mientras que la reacción

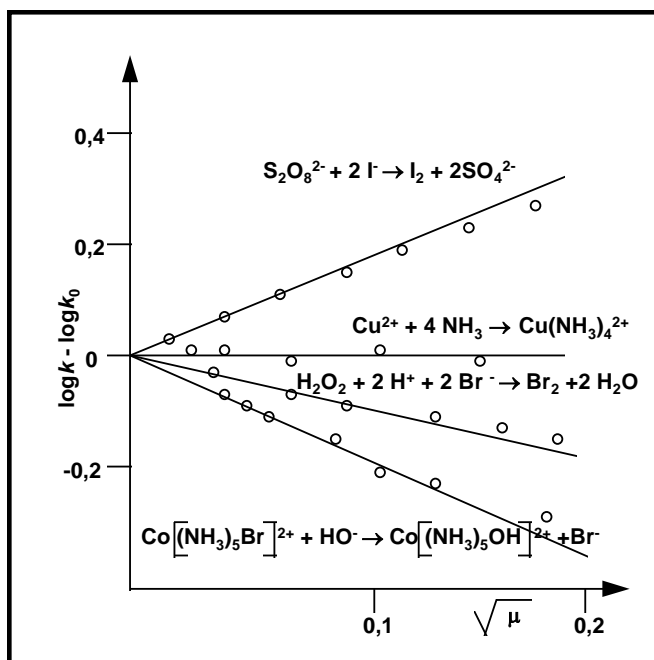
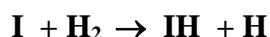
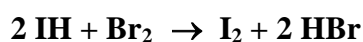
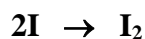


Figura 9 – 5. Dependencia de las velocidades de reacción con la fuerza iónica del medio.



apenas tiene lugar por ser endotérmica. El yodo se regenera a través de las reacciones



que originan cantidades estequiométricas de HBr, pero con mucho mayor lentitud que el proceso directo.

No siempre se recurre a la utilización de catalizadores con el único fin de acelerar un proceso elemental. Con frecuencia, si las sustancias reaccionantes son capaces de seguir varios procesos paralelos o consecutivos, el empleo de un catalizador positivo adecuado favorece de tal modo la cinética de uno de ellos que resultan despreciables los efectos de los demás. Análogamente, el empleo de catalizadores negativos (inhibidores) reduce a proporciones insignificantes el efecto de las reacciones indeseables en multitud de procesos.

Referencias bibliográficas

Atkins, P. W., De Paula, J., (2010) : *Physical Chemistry*, 9th. Edition, W. H. Freeman & Co. New York.

Houston, P. L., (2006): *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, Dover Publications Inc., Mineola, New York.

Laidler, K. J., (1987), *Chemical Kinetics*, 3rd. edition, Prentice-Hall, Boston.

Martin, G., Yablonsky, G. S., (2011): *Kinetics of Chemical Reactions*, Wiley VCH, Weinheim.

Scott Fogler, H., (2016): *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 5th edition, Prentice Hall, Boston.

Semionov, N., (1935): *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, Clarendon Press, Oxford.

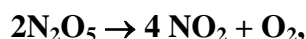
Cuestionario

- 9 – 1. ¿Qué entiende por mecanismo de una reacción química?
- 9 – 2. ¿Que diferencia existe entre orden y molecularidad de una reacción?
- 9 – 3. ¿Qué factores influyen en la velocidad de una reacción determinada?
- 9 – 4. ¿A qué se llama vida media?
- 9 – 5. Hallar el valor de k para una reacción de orden n correspondiente a $nA \rightarrow \text{productos}$.
- 9 – 6. Resolver la (9 – 12)
- 9 – 7. A partir de la ecuación de velocidad (9 – 13) deducir la expresión que de el período de semivida para una reacción de orden dos en la cual se parten de cantidades equimoleculares de ambas especies.
- 9 – 8. Resolver las ecuaciones (9 – 17), (9 – 18) y (9 – 19)
- 9 – 9. Dada una reacción en fase gaseosa del tipo $3A \rightarrow P$ deducir la expresión que expresa el tiempo que demora la sustancia A en reducir su concentración a un tercio de la inicial.

Ejercicios y problemas

9 – 1. Se mezclan 0,50 mol de un gas A con 0,25 mol de otro gas B a 80°C y 900 torr y comienza a formarse otro gas C. Transcurridos 15 min, manteniéndose constantes la presión total y la temperatura, la presión parcial de A ha disminuido en 32%. ¿Qué tiempo será necesario para que la presión parcial de C alcance los 500 torr?

9 – 2. Para la descomposición del pentóxido de dinitrógeno N₂O₅, disuelto en tetracloruro de carbono

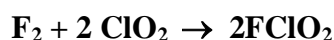


se cuenta con los siguientes datos a 30 °C

Concentración de reactivos	Velocidad de descomposición
[N ₂ O ₅] (mol/litro)	-d[N ₂ O ₅]/dt (mol/litro. hora)
0,170	0,050
0,340	0,10
0,680	0,20

- (a) Escribir la ecuación de velocidad de la reacción. ¿Cuál es el orden de la reacción?
 (b) Calcular la constante de la reacción a 30 °C.
 (c) Calcular la velocidad de descomposición a 30 °C en el instante en que la concentración de N₂O₅ es 0,540

9 – 3. Se ha estudiado en detalle la cinética de la reacción en fase gaseosa

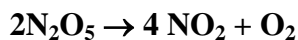


A 250 K se obtienen los siguientes datos

Velocidad de reacción del F ₂ (mol/L.s)	Concentración de reactivos (mol/L)	
$-\frac{d}{dt}c_{\text{F}_2}$	c_{F_2}	c_{ClO_2}
$1,2 \times 9^{-3}$	0,10	0,010
$4,8 \times 9^{-3}$	0,10	0,040
$2,4 \times 9^{-3}$	0,20	0,010

Calcular la constante de velocidad para esta reacción y la velocidad de formación del FCIO₂ en el instante en que la concentración de F₂ es 0,010 y la de ClO₂ es 0,020 a 250 K.

9 – 4. Para la reacción



la velocidad de la reacción es de primer orden. Experimentalmente, se encuentra que a 303 K la concentración inicial de N_2O_5 se reduce a la mitad en 2,4 horas. Si se parte de 10 g, calcular cuantos gramos de N_2O_5 quedarán al cabo de 10 horas.

9 – 5. La descomposición del aldehído acético a 790 K bajo una presión parcial de 362 torr reduce la concentración inicial a la mitad en 410 segundos. En cambio, si la presión parcial inicial del acetaldehído es 170 torr, la vida media es de 880 segundos. Estime el orden aparente de la reacción

9 – 6. Para la reacción $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; manteniendo constante la presión parcial del H_2 , se encuentra que $-dp/d\tau = 1,50 \text{ torr/s}$ cuando la presión parcial del NO es 350 torr y $-dp/d\tau = 0,25 \text{ torr/s}$ cuando la presión parcial de NO es 152 torr. Por otra parte, cuando la presión parcial del NO permanece constante, se encuentra que $-dp/d\tau = 1,60 \text{ torr/s}$ cuando la presión parcial del H_2 es 290 torr y $0,79 \text{ torr/s}$ cuando la presión parcial del H_2 es 147 torr. Determinar el orden de la reacción.

9 – 7. La descomposición del ácido fórmico sobre una superficie de oro sigue una cinética de primer orden, siendo $k = 5,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 140 °C y $9,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 185 °C. Suponiendo aplicable la ecuación de Arrhenius, calcular la energía de activación aparente.

9 – 8. Sabiendo que la constante de velocidad para la descomposición del yoduro de hidrógeno gaseoso a 560 K y 1 atm es $1,237 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$, que $A = 9,20 \times 10^{13} \text{ cal mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y que el calor de formación del HI en esas condiciones es $-2,18 \text{ kcal/mol}$. Calcular la energía de activación para la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$

X. CATÁLISIS

10 – 1. Catálisis

La palabra catálisis se emplea para indicar todos aquellos procesos en los cuales la velocidad de una reacción es modificada por un material que, a la finalización del proceso, permanece químicamente inalterado. El material que provoca la variación en la velocidad de reacción se llama *catalizador* aunque a veces se reserva esta denominación para los materiales que *incrementan* la velocidad de reacción, empleándose el término *inhibidor* para aquellos que la disminuyen.

La primera definición de catalizador fue dada por Wilhelm Ostwald en 1895. Según esta definición, catalizador es “cualquier sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin modificar los factores energéticos de esa reacción”.

El proceso de catálisis presenta las siguientes características:

El catalizador permanece químicamente inalterado al cabo de la reacción, aunque cuando es un material sólido que cataliza reacciones en medios fluidos suele sufrir alteraciones físicas.

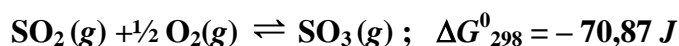
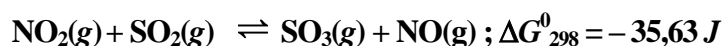
En la mayor parte de los casos, se requiere una pequeña cantidad de catalizador para producir cantidades importantes de productos.

En las reacciones reversibles, el catalizador no afecta la posición de equilibrio.

El catalizador no inicia la reacción química, solo modifica la velocidad con la que esta ocurre.

Actualmente, se admite que el papel del catalizador consiste en suministrar un mecanismo de reacción en cadena, en el que el catalizador toma parte regenerándose en cada ciclo, de modo que al final del proceso aparece en igual cantidad que al principio.

Como ejemplo clásico de catálisis positiva homogénea tenemos la oxidación de SO_2 a SO_3 en presencia de óxidos de nitrógeno, por medio del ciclo



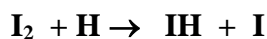
Para que este proceso sea más rápido ha de tener una energía de activación menor que la del proceso directo. La presencia del catalizador no altera las condiciones termodinámicas del proceso global, y en consecuencia este se verifica con los mismos efectos térmicos que en ausencia del catalizador. Tampoco se produce desplazamiento del equilibrio en las reacciones reversibles, puesto que ΔG permanece inalterado. Esto permite una definición más general de catalizador:

Catalizador es una especie química que altera la velocidad de una reacción química sin modificar la energía libre de ese proceso

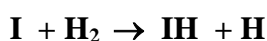
Como la constante de equilibrio no es alterada por la presencia del catalizador y dicha constante es también la razón de las constantes cinéticas, deducimos que el catalizador modifica por igual las velocidades de las reacciones directa e inversa.

No podemos considerar como catalizadores a sustancias como el ácido sulfúrico concentrado que se introduce en muchos procesos de la Química Orgánica para eliminar el agua producida en la reacción, puesto que la eliminación de uno de los productos desplaza el equilibrio del sistema. De hecho, a medida que el ácido se diluye pierde su capacidad deshidratante y no puede favorecer la transformación de cantidades ilimitadas de reactivos; en cambio, un catalizador acelera la transformación de cantidades ilimitadas de reactivos, aunque en la práctica las pérdidas por arrastre, reacciones secundarias, envenenamiento, etc., obliguen a ir reponiéndolo con regularidad.

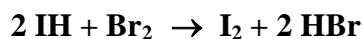
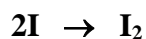
La catálisis negativa o inhibición se presenta en aquellos procesos en cadena en los que el catalizador bloquea algún producto intermedio. Por ejemplo, en la síntesis del HBr, que hemos visto, la presencia de yodo reduce la velocidad de reacción al eliminar átomos de hidrógeno según



que es un proceso muy rápido, mientras que la reacción



apenas tiene lugar por ser endotérmica. El yodo se regenera a través de las reacciones



que originan cantidades estequiométricas de HBr, pero con mucho mayor lentitud que el proceso directo.

No siempre se recurre a la utilización de catalizadores con el único fin de acelerar un proceso elemental. Con frecuencia, si las sustancias reaccionantes son capaces de seguir varios procesos paralelos o consecutivos, el empleo de un catalizador positivo adecuado favorece de tal modo la cinética de uno de ellos que resultan despreciables los efectos de los demás. Análogamente, el empleo de catalizadores negativos (inhibidores) reduce a proporciones insignificantes el efecto de las reacciones indeseables en multitud de procesos.

10 – 2. Catálisis ácido – base

Muchas reacciones químicas son catalizadas por ácidos o bases. Ya en 1884, Wilhelm Ostwald advirtió que la capacidad de un ácido para catalizar determinadas reacciones no depende de la naturaleza del anión sino que depende, aproximadamente, de su conductividad eléctrica la que, de cierta manera, mide la fuerza de dicho ácido. Similarmente, encontró que la capacidad de una base alcalina para catalizar reacciones es independiente de la naturaleza del catión. De esta manera, postuló que en la catálisis ácido base, los verdaderos catalizadores son los iones hidrógeno e hidróxido. Posteriormente se encontró que no siempre estos iones son los únicos catalizadores de los medios ácidos o básicos. Cuando son los únicos, se habla de *catálisis específica*.

Si una reacción química catalizada por ácido se lleva a cabo a un pH lo suficientemente bajo como para despreciar cualquier efecto de los aniones hidróxido presentes en el medio, la velocidad de la reacción puede expresarse, aproximadamente, mediante

$$v = k_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}] \quad (10 - 1)$$

$$v = k_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}]$$

siendo $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ la velocidad específica para la reacción catalizada por los iones hidronio y [S] la concentración del sustrato sobre el que actúa el catalizador.

Cuando la reacción puede ser catalizada simultáneamente tanto por iones hidronio como por iones hidróxido o puede ocurrir en medio neutro, la velocidad puede expresarse, aproximadamente, mediante

$$v = k_0[\text{S}] + k_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}] + k_{\text{HO}^-}[\text{HO}^-][\text{S}] \quad (10 - 2)$$

$$v = k_0[\text{S}] + k_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}] + k_{\text{HO}^-}[\text{HO}^-][\text{S}]$$

Aquí k_0 es la velocidad específica para la reacción espontánea (sin catalizador) y k_{HO^-} la constante de velocidad para la reacción catalizada por los iones hidróxido.

Por lo tanto, el coeficiente de velocidad para una reacción de primer orden será

$$k = k_0 + k_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{HO}^-}[\text{HO}^-] \quad (10 - 3)$$

Siendo $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_w$, la (10 – 3) se puede escribir

$$k = k_0 + k_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{k_{\text{HO}^-} K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Si, por ejemplo, la reacción ocurre a 25 °C y es catalizada por HCl a pH 1,

$$k = k_0 + 10^{-1} k_{\text{H}_3\text{O}^+} + 10^{-13} k_{\text{HO}^-}$$

o

$$k = \frac{k_0}{k_{\text{H}_3\text{O}^+}} + 10^{-1} + 10^{-14} \frac{k_{\text{HO}^-}}{k_{\text{H}_3\text{O}^+}} \quad (10 - 4)$$

Salvo en aquellos casos en que k_{HO^-} es 10^{10} veces mayor que $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ el tercer término del segundo miembro de la (10 - 4) es despreciable frente al segundo con lo que, a esta concentración, la catálisis de los iones hidróxido es despreciable frente a la de los iones hidronio. De manera análoga, si la reacción fuese catalizada por NaOH a pH 13, la catálisis por iones hidronio es despreciable frente a la que es catalizada por iones hidróxido.

Notamos que, para cada reacción catalizada por ácidos o bases hay un intervalo de pH en el cual la actividad catalítica de una de las especies de disociación del agua es despreciable frente a la otra. Dentro de estos intervalos, la velocidad de la reacción será una función lineal de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ o de $[\text{HO}^-]$, respectivamente.

10 - 3. Relaciones de Brønsted

La catálisis ácido-base se puede interpretar también como la transferencia de un protón de una especie ácida a una especie básica que modifica la velocidad de una reacción química. La eficacia de un catalizador de este tipo está relacionada con su "fuerza" como ácido o base, o sea con la facilidad con la cual puede transferir o aceptar un protón.

En 1924, Johannes Nicolaus Brønsted y K.J. Pedersen propusieron una relación entre la constante de disociación de un ácido monobásico (K_a) y la constante de velocidad para la catálisis ácida (k_a)

$$k_a = G_a K_a^\alpha \quad (10 - 5)$$

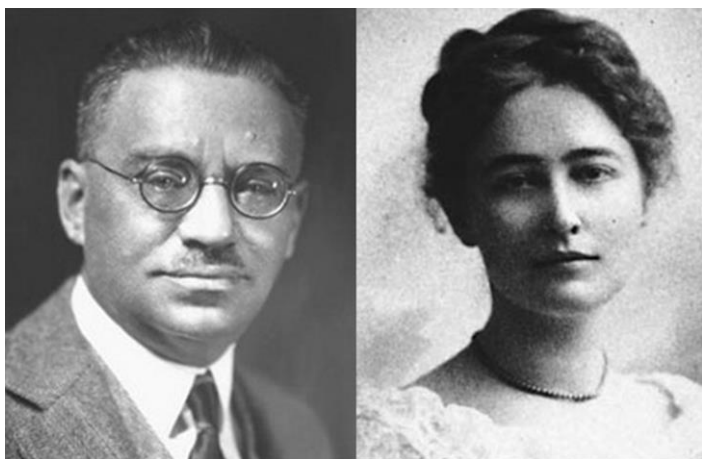
en la que G_a y α son constantes, con $\alpha < 1$. Análogamente, para la catálisis básica propusieron

$$k_b = G_b K_b^\alpha \quad (10 - 6)$$

Como K_a y K_b están relacionadas, la constante catalítica de una base y la fuerza del ácido conjugado se puede expresar mediante

$$k_b = G'_b \frac{1}{K_a^\beta} \quad (10 - 7)$$

en la que $\beta < 1$. Las ecuaciones (10 - 5), (10 - 6) y (10 - 7) se conocen como *relaciones de Brønsted*.



L. Michaelis (1875 – 1949) Maud Menten (1879 – 1960)

Estas ecuaciones deben modificarse cuando el ácido tiene más de un protón ionizable o la base admite más de un protón.

Indicando con π el número de protones que el ácido puede ceder con igual fuerza y con θ el número de posiciones en la base conjugada que pueden aceptar protones

$$\frac{k_a}{\pi} = G_a \left(\frac{\theta K_a}{\pi} \right)^\alpha$$

(10 – 8)

Para el caso en que se exprese en función de la constante de velocidad básica

$$\frac{k_b}{\theta} = G_b \left(\frac{\pi K_b}{\theta} \right)^\beta$$

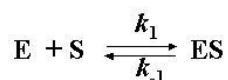
(10 – 9)

Las ecuaciones (10 – 8) y (10 – 9) se conocen como *relaciones generalizadas de Brønsted*, y muestran una concordancia muy importante con los resultados experimentales.

10 – 4. Catálisis enzimática

Las enzimas son proteínas que actúan como catalizadores en los procesos biológicos. Dada la diversidad de procesos biológicos y la alta especificidad que tienen muchas enzimas, los mecanismos de algunos tipos de catálisis enzimática aún están en estudio. El caso más simple que se ha estudiado es aquel donde la enzima actúa sobre un solo sustrato, como podría ser la hidrólisis de un éster. En este caso, la dependencia de la velocidad de la reacción con la concentración de sustrato se refleja en una curva característica con la que muestra la Figura 10 – 1. Para bajas concentraciones de sustrato, la dependencia es lineal lo que se correspondería con una cinética de primer orden, pero para concentraciones altas, la velocidad de la reacción se hace independiente de la concentración de sustrato, lo que indicaría una cinética de orden cero.

Este tipo de comportamiento fue explicado en 1913 por el Dr. Leonor Michaelis y su colaboradora Maud Menten sobre la base de un mecanismo que implica la formación de un complejo enzima – sustrato intermedio. Llamando E a la concentración de enzima, S a la de sustrato y ES a la del complejo mencionado, la primera etapa de ese mecanismo puede representarse



Una vez formado el complejo, la enzima transforma al sustrato dando lugar a la formación de un producto P.

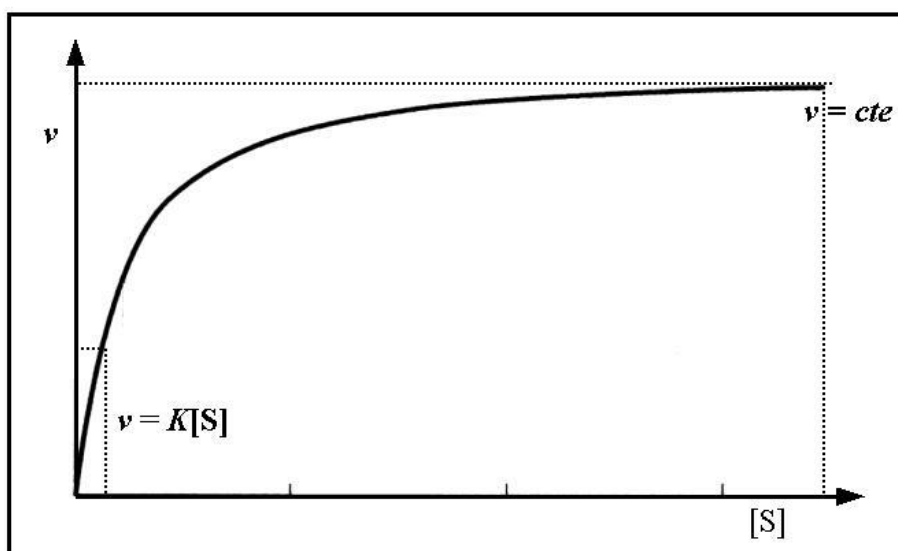
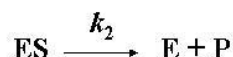


Figura 10 – 1. Representación gráfica típica de la velocidad de reacción enzimática en función de la concentración de sustrato [S].

En general, la concentración de sustrato es mucho mayor que la concentración de enzima, de modo que si toda la enzima formase parte del complejo, podríamos hacer dos suposiciones; que la concentración de sustrato en la reacción no difiere mucho de su concentración inicial y que la velocidad de transformación del sustrato es lo suficientemente lenta como para escribir

$$\frac{dS}{d\tau} \cong 0$$

La formación del complejo enzima - sustrato no es un proceso irreversible, parte del complejo regenera a los reactantes y parte se transforma en producto, de modo que la ecuación cinética para el sustrato es

$$\frac{dS}{d\tau} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \cong 0 \quad (10 - 10)$$

La suma de la concentración de enzima libre [E] y de complejo [ES] nos da la concentración total de enzima $[E]_0$, es decir

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (10 - 11)$$

Suponiendo que el resultado de la (10 - 11) es, efectivamente, 0 podemos despejar [E] de la (10 - 10) y reemplazarlo en la (10 - 11)

$$[E]_0 = \frac{[ES](k_{-1} + k_2)}{k_1[S]} + [ES] = [ES] \left(\frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1[S]} + 1 \right) \quad (10 - 12)$$

de aquí resulta que

$$[ES] = \frac{[E]_0 k_1 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} \quad (10 - 13)$$

Como la velocidad de formación de producto P es

$$v = k_2 [ES]$$

encontramos que

$$v = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} \quad (10 - 14)$$

Dividiendo numerador y denominador del segundo miembro de la (10 - 14) por k_1

$$v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]}$$

Como la concentración total de enzima es constante, podemos llamar al producto $k_2 [E]_0 = V$ y haciendo $(k_{-1} + k_2) / k_1 = K_m$

$$v = \frac{V [S]}{K_m + [S]} \quad (10 - 15)$$

K_m recibe el nombre de constante de Michaelis, y a la constante V se la suele llamar “velocidad limitante”. La ecuación (10 - 15) se conoce como ecuación de Michaelis - Menten.

Hay dos casos límites que son de interés. Cuando la concentración de sustrato es mucho mayor que la constante de Michaelis, K_m es despreciable frente a $[S]$ y la velocidad de reacción se hace igual a V , es decir, se torna constante (cinética de orden cero). En este caso, la velocidad de la reacción es máxima. Por ello, la constante V se suele escribir también como $V_{m\acute{a}x}$. El otro caso es cuando la concentración de sustrato es mucho menor que la constante de Michaelis. Aquí $K_m + [S] \cong K_m$ lo que implica que v se vuelve proporcional a $[S]$ (cinética de primer orden).

Notemos que cuando $[S] = K_m$

$$v = \frac{V_{m\acute{a}x}}{2}$$

Por lo tanto, la constante de Michaelis representa a la concentración de sustrato para la cual, la velocidad de la reacción es igual a la mitad de la velocidad máxima.

Es importante notar que, hay otros mecanismos, distintos al que hemos usado que también cumplen con la ecuación de Michaelis-Menten. En consecuencia, encontrar una cinética que se ajuste a esta ecuación no implica que el mecanismo sea tan sencillo como el que ejemplificamos.

Para el cálculo de los parámetros cinéticos (K_m y $V_{m\acute{a}x}$) se han propuesto varias representaciones gráficas de la ecuación de Michaelis – Menten. Una de ellas es la llamada “ecuación de los dobles inversos” o de “Lineweaver – Burk” consistente en plantear la inversa de la ecuación (10 – 15) para el estado estacionario ($d[S]/d\tau \cong 0$)

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{V_{m\acute{a}x}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{m\acute{a}x}} \quad (10 - 16)$$

Representando la inversa de la velocidad en función de la inversa de la concentración de sustrato se obtiene una recta (Figura 10 – 2) cuya ordenada al origen es la inversa de V y cuya abcisa al origen es $-1/K_m$.

La ecuación de Lineweaver-Burk presenta algunos inconvenientes ya que la mayoría de las determinaciones experimentales deben realizarse a concentraciones elevadas de sustratos para que se cumpla la condición de estado estacionario. De esta manera los valores de $1/[S]$ quedan representados en una zona muy estrecha de la izquierda del semieje positivo de abcisas, lo que induce a cometer errores en la estimación de la pendiente o de la abcisa al origen

Para evitar los inconvenientes de la ecuación de Lineweaver-Burk, se suele utilizar la ecuación de Hanes – Woolf que es una transposición de aquella.

$$\frac{[S]}{v} = \frac{[S]}{V_{m\acute{a}x}} + \frac{K_m}{V_{m\acute{a}x}} \quad (10 - 17)$$

y representar $[S]/v$ en función de $[S]$. De esta manera, los valores a extrapolar corresponden al primer cuadrante del sistema de coordenadas (Figura 10 – 3).

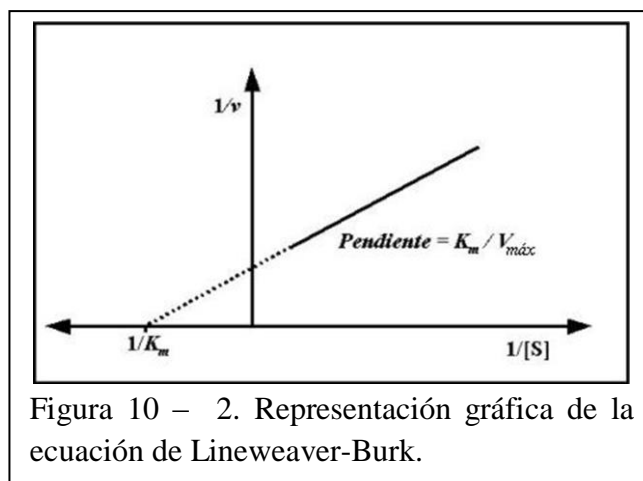


Figura 10 – 2. Representación gráfica de la ecuación de Lineweaver-Burk.

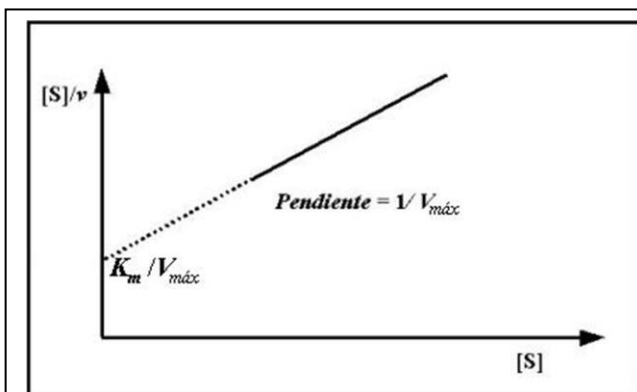


Figura 10 – 3. Representación de la ecuación de Hanes-Woolf para la catálisis enzimática en estado estacionario.

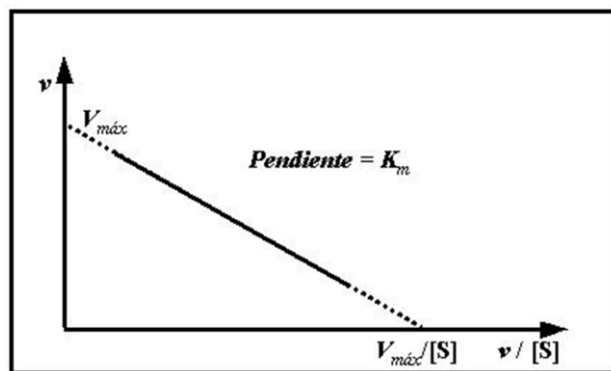


Figura 10 – 4. Representación de la ecuación de Eadie - Hofstee para la catálisis enzimática en estado estacionario

Si se multiplican ambos miembros de la ecuación de Lineweaver – Burk por $v V_{máx}$ se obtiene la ecuación de Eadie – Hofstee

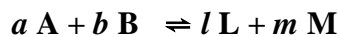
$$v = -\frac{K_m}{[S]}v + V_{máx} \quad (10 - 18)$$

cuya representación gráfica de v en función de $v/[S]$, (Figura 10 – 4) da una recta cuya pendiente negativa es K_m y la ordenada al origen da el valor de $V_{máx}$

10 – 5. Relojes químicos

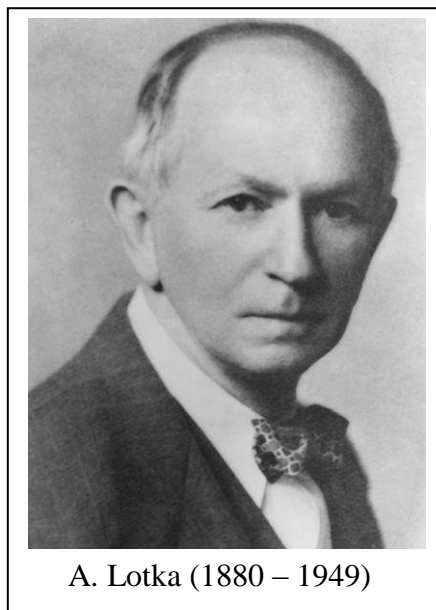
En las últimas décadas se ha intensificado el estudio de la cinética de un tipo particular de reacciones llamadas *reacciones oscilantes* o también *relojes químicos*.

Para una reacción general del tipo



que ocurre a presión y temperatura constante, la condición más general de equilibrio es que la variación de energía libre a ella asociada sea nula. En algunos casos, debido a limitaciones cinéticas, la aproximación al equilibrio es muy lenta. Pero sea cual sea la velocidad de la reacción, podemos afirmar que la reacción no tendrá lugar, en ningún caso, más allá del punto de equilibrio termodinámico. En consecuencia es imposible que las concentraciones de A y B oscilen alrededor de los valores correspondientes a su equilibrio final. Pero esta limitación no es necesariamente aplicable a los *productos intermedios* de la reacción.

Al analizar la catálisis enzimática, que es un esquema de dos reacciones consecutivas de primer orden, hemos considerado que si las condiciones son tales que la concentración del intermediario es



A. Lotka (1880 – 1949)

mucho menor que la del reactivo, al cabo de un cierto tiempo la concentración del intermediario alcanza un valor que permanece prácticamente constante durante el curso de la reacción. No es posible probar que esta hipótesis sea aplicable a cualquier mecanismo de reacción, ya que las ecuaciones cinéticas para mecanismos más complicados pueden ser imposibles de resolver. Sin embargo, esta consideración para un sistema de dos etapas de reacciones de primer orden ha sido extendida a numerosos procesos y se la conoce como *principio del estado estacionario* o *tratamiento del estado estable*: la velocidad de cambio de concentración de un intermediario puede, con buena aproximación, igualarse a cero siempre que el intermediario se forme con lentitud y se transforme con rapidez. En otras palabras, cuando un intermediario X es tal que su concentración es *siempre* mucho menor que la de otros

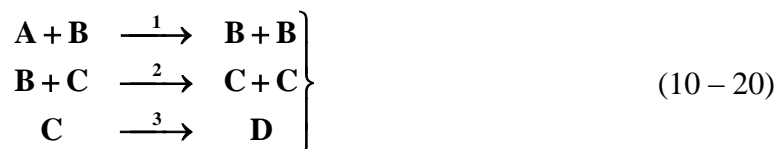
reactivos, al transformarse ni bien se forma, su concentración puede considerarse constante a lo largo de todo el proceso y $d[X]/d\tau = 0$.

Si bien este tratamiento es aplicable a la gran mayoría de los estudios cinéticos, en algunas circunstancias deja de ser válido. En 1921, Alfred Lotka demostró que en una reacción autocatalizada — es decir, una reacción que es catalizada por uno de sus productos, — la concentración de un intermediario puede aproximarse a su valor del estado estacionario a través de oscilaciones amortiguadas. Posteriormente demostró que las concentraciones de los productos intermedios pueden sufrir oscilaciones no amortiguadas. Esto ocurre si en la reacción hay dos etapas sucesivas autocatalizadas. Esta característica del mecanismo es una condición suficiente para la existencia de muchas reacciones oscilantes aunque para otras no es la única.

Supongamos que una reacción global



ocurre según el mecanismo



donde las etapas 1 y 2 son etapas autocatalizadas.

Las ecuaciones para la velocidad neta de formación de los productos intermedios B y C son

$$\frac{d}{d\tau}[\text{C}] = k_2[\text{B}][\text{C}] - k_3[\text{C}] \quad (10 - 22)$$

$$\frac{d}{d\tau}[\text{B}] = k_1[\text{A}][\text{B}] - k_2[\text{B}][\text{C}] \quad (10 - 21)$$

$$\frac{d}{d\tau}[\text{C}] = k_2[\text{B}][\text{C}] - k_3[\text{C}] \quad (10 - 22)$$

Si empleásemos el tratamiento del estado estable, igualaríamos ambas ecuaciones a cero, con lo que obtendríamos

$$[\text{C}]_{\text{Est. estable}} = \frac{k_1[\text{A}]}{k_2} = q \quad (10 - 23)$$

$$[\text{B}]_{\text{Est. estable}} = \frac{k_3}{k_2} = p \quad (10 - 24)$$

Pero si suponemos que el tratamiento del estado estable no es aplicable aquí, al dividir la (10 - 21) por la (10 - 22) y reordenar obtenemos

$$\left(k_2 - \frac{k_3}{[\text{B}]}\right)d[\text{B}] = \left(\frac{k_1[\text{A}]}{[\text{C}]} - k_2\right)d[\text{C}] \quad (10 - 25)$$

cuya integración da

$$k_2[\text{B}] - k_3 \ln[\text{B}] - k_1[\text{A}] \ln[\text{C}] + k_2[\text{C}] = K \quad (10 - 26)$$

donde K es una constante de integración.

Las concentraciones de B y C en el supuesto estado estacionario, ecuaciones (10 - 23) y (10 - 24), dependen únicamente de k_1 , k_2 , k_3 y de la concentración de A. Estos valores son consistentes con los que resultan de aplicar la (10 - 26). Por ello debemos considerar que los valores de las concentraciones de B y C pueden ser

$$[\text{B}] = p + x \quad (10 - 27)$$

$$[\text{C}] = q + y \quad (10 - 28)$$

Sustituyendo estos valores en la (10 - 26)

$$k_2x - k_3 \ln(p + x) - k_1[\text{A}] \ln(q + y) + k_2y = K - k_2(p + q) = K' \quad (10 - 29)$$

Para descubrir la naturaleza de esta reacción conviene aceptar que las concentraciones de B y C no difieren mucho de las correspondientes al estado estacionario, esto es, suponer que $x \ll p$ y que $y \ll q$. Si desarrollamos en serie los términos logarítmicos, tenemos

$$\ln(p+x) = \ln p + \ln\left(1 + \frac{x}{p}\right) \approx \ln p + \frac{x}{p} - \frac{x^2}{2p^2} \quad (10-30)$$

donde, supuesto que $x \ll p$ hemos despreciado los términos superiores del desarrollo en serie.

Mediante un tratamiento similar para $\ln(q+y)$, encontramos

$$\ln(q+y) \approx \ln q + \frac{y}{q} - \frac{y^2}{2q^2} \quad (10-31)$$

Sustituyendo estos valores en la (10-29)

$$k_2x - k_3\left(\ln p + \frac{x}{p} - \frac{x^2}{2p^2}\right) - k_1[A]\left(\ln q + \frac{y}{q} - \frac{y^2}{2q^2}\right) + k_2y = K'$$

y teniendo en cuenta que $p = k_3/k_2$ y $q = k_1[A]/k_2$

$$\frac{k_3x^2}{p^2} + \frac{k_1[A]y^2}{q^2} = 2(K' + k_3 \ln p + k_1[A] \ln q) \quad (10-32)$$

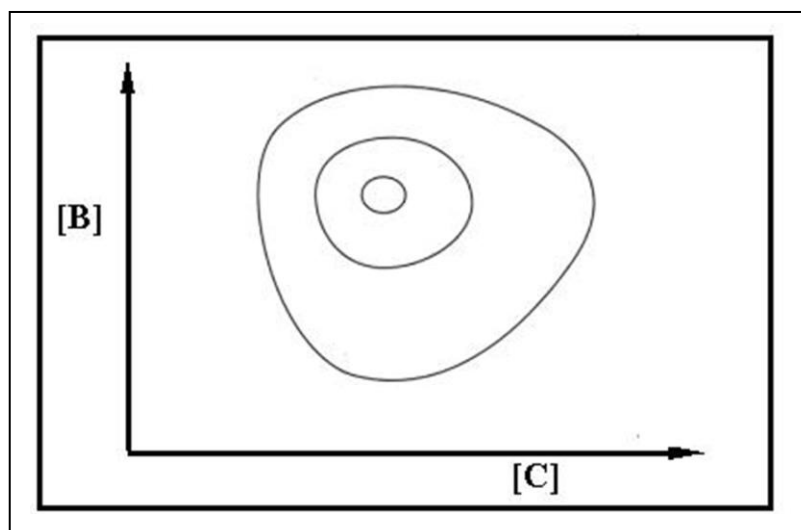


Figura 10-5. Posibles oscilaciones en los valores de $(p+x)$ y $q+y$) consistentes con la ecuación (10-29). Para oscilaciones de baja amplitud las curvas se parecen a elipses.

El segundo miembro de esta ecuación es constante. Si suponemos que es distinto de cero, la (10-32) es la ecuación de una elipse. Esto significa que las concentraciones de B y C pueden oscilar alrededor de los valores que le corresponderían en el estado estable, p y q .

Las concentraciones de B y C no pueden ser negativas pero la restricción de los valores de x e y a intervalos menores que p y q ha sido efectuada por conveniencia matemática y no por un requisito del mecanismo de la reacción, de modo que las oscilaciones permitidas por la ecuación (10 – 29) no son estrictamente elípticas para valores más altos de x e y (Figura 10 – 5).

En muchos casos es más conveniente representar las concentraciones de B y C en función del tiempo, obteniéndose curvas como las que se muestran en la Figura 10 – 6.

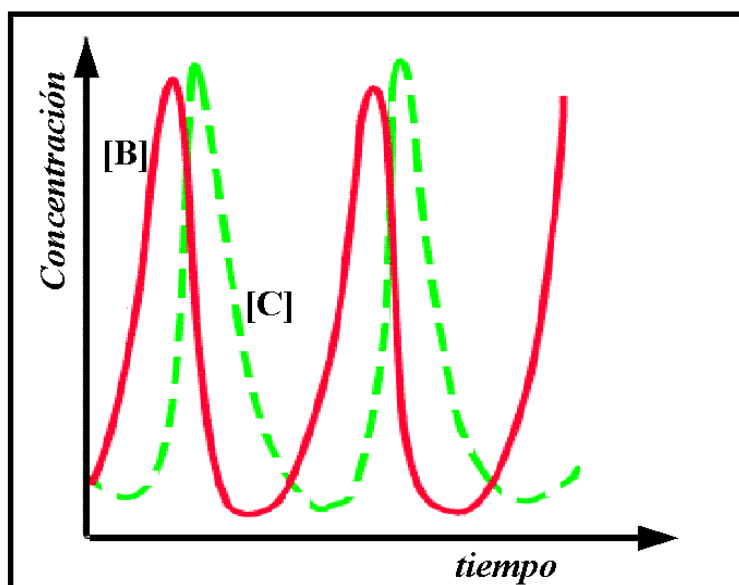


Figura 10 – 6. Representación de las concentraciones de los productos intermedios autocatalizados en función del tiempo.

Se han hecho análisis más detallados de este tipo de reacciones encontrándose que la frecuencia de oscilación viene dada por

$$\nu = \frac{(k_1 k_3 [A])^{1/2}}{2\pi} \quad (10 - 33)$$

En 1926, el matemático italiano Vito Volterra, al analizar las interacciones poblacionales de distintas especies en un determinado territorio, propuso un modelo simple para la predación de una especie por otra para explicar las oscilaciones en la densidad poblacional de estas especies con el tiempo. Si $N(t)$ es la densidad de población de la presa al tiempo t y $P(t)$ la densidad de población del predador en el mismo instante, según Volterra:

$$\frac{dN}{d\tau} = N(a - bP)$$

$$\frac{dP}{d\tau} = P(-c + eN)$$

donde a , b , c y d son constantes positivas.

El modelo supone que,

- En ausencia de predación, la tasa de crecimiento de N es proporcional a N [$dN/d\tau = aN$].
- La predación reduce el crecimiento de N con una velocidad que depende de la población de la presa y a la población del predador [$dN/d\tau = bNP$].
- En ausencia de presa, la tasa de muerte del predador es mayor que la de nacimientos. Por lo tanto la tasa de crecimiento decae de manera proporcional a la población del predador [$dP/d\tau = -cP$] y
- La contribución de la presa al crecimiento de la población del predador es proporcional tanto a la presa disponible como al tamaño de la población del predador [$dP/d\tau = eNP$]



V. Volterra (1860 – 1940)

Resolviendo las ecuaciones diferenciales, Volterra obtuvo representaciones gráficas de las oscilaciones poblacionales de ambas especies como las que se ilustran en la Figura 10 – 6. Los registros que llevaba la Hudson Bay Company acerca de la captura de linces y liebres en Alaska (el lince es predador de la liebre) confirmaron el modelo, que hoy se conoce como *modelo de Lotka – Volterra*.

10 – 6. La reacción de Belousov - Zhabotinsky

La reacción de Belousov – Zhabotinsky es una de las reacciones oscilantes cuyo mecanismo ha sido más estudiado.

Esencialmente se trata de la oxidación de un ácido dicarboxílico o tricarboxílico por el anión bromato en medio ácido. Belousov usó originalmente ácido cítrico pues buscaba una reacción inorgánica análoga a la decarboxilación oxidativa que ocurre en el ciclo de Krebs, pero hoy es más frecuente el empleo de ácido malónico. En ausencia de catalizadores, la reacción es muy lenta, pero por el agregado de una pequeña cantidad de $CeBr_3$ o $Ce_2(SO_4)_3$ la reacción se produce con oscilaciones que, según las concentraciones, duran uno o dos minutos.

La reacción principal es

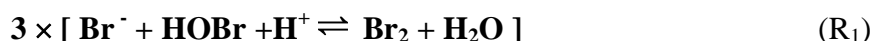
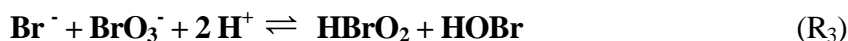


(El proceso de oxidación del ácido bromomalónico puede continuar en función de la concentración de bromato)

El mecanismo de la reacción es muy complicado. Recientes estudios cinéticos con el auxilio de la mecánica cuántica hay contabilizado 80 etapas y 26 especies intermedias (moleculares, iónicas y radicales libres). Un mecanismo “condensado” fue propuesto por Field, Köros y Noyes, (Field, 1972) conocido como *mecanismo FKN*, que considera que la reacción puede dividirse en tres fases:

Fase A: (polar) Esta es una serie de reacciones de oxidación que involucran la transferencia de 2 electrones llevada a cabo por los átomos de oxígeno. Esta fase predomina a altas concentraciones de Br^- pero su efecto neto es sólo la remoción del Br^- . La alta concentración de Br^- inhibe la oxidación del Ce(III)

A₁ Reducción y agotamiento del Br^-



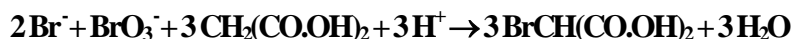
El proceso neto A₁ es



A₂ Bromación del sustrato orgánico



Proceso total A (A₁ + A₂)



Como consecuencia de la autocatálisis comienza a disminuir la concentración de Br^- y, a medida que esa concentración disminuye, se reduce la velocidad de la fase A.

Fase B (vía radical libre): Cuando la concentración de Br^- cae por debajo de un cierto valor crítico $[\text{Br}^-] \leq k_{R_5}/k_{R_2}[\text{BrO}_3^-]$ se vuelve competitiva la reacción R₅ del HBrO_2 con el BrO_3^- que da lugar a la formación de los radicales libres $\text{BrO}_2\cdot$. Estos radicales aumentan el consumo de Br^- de la reacción R₂ a la vez que proveen los electrones necesarios para la oxidación del Ce(III) y aumentan la concentración de HBrO_2 lo que tiende a agotar la concentración de Br^- de la Fase A

B₁ Generación de radicales y oxidación del Ce(III)

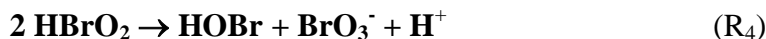




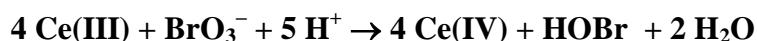
Proceso B₁ neto:



B₂ Dismutación del HBrO₂



Proceso total B (B₁ + B₂)



Fase C (retroalimentación, y regeneración de Br⁻ y Ce(III)): En esta fase se forma Ce(III), — el que se vuelve a oxidar en la reacción R₄ — y Br⁻. El aumento de la concentración de Br⁻ lleva el control de la reacción a la Fase A.



Este último proceso es de estequiometría variable. El coeficiente *f* del Br⁻ debe ser mayor que 1 pero menor que cierto valor, pasado el cual ocurre sólo una de las fases y no hay oscilación.

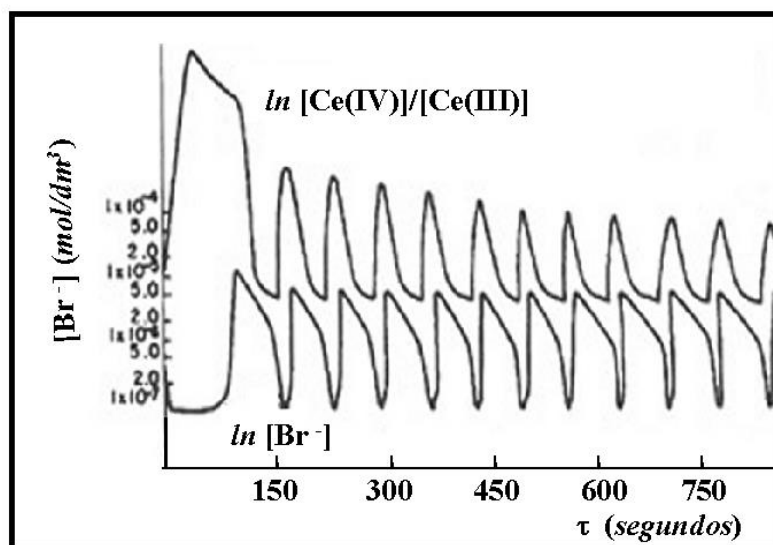


Figura 10 – 7. Señales potenciométricas para la reacción de Belousov – Zhabotinsky. Adaptado del artículo de R. J. Field, E. Körös y R. M. Noyes. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, **94**, 8649 – 64.

La reacción se puede seguir por el cambio de color, (los iones Ce(IV) son amarillos mientras que los iones Ce(III) son incoloros) o por medidas potenciométricas. La Figura 10 – 7 muestra las señales potenciométricas del Br⁻ y de la relación Ce (IV)/ Ce (III) en función del tiempo para la reacción de Belousov – Zhabotinsky, para concentraciones iniciales: ác. malónico 0,13 mol/dm³; BrO₃⁻ 0,063 mol/dm³; Ce(IV) 0,005 mol/dm³ y H₂SO₄ 0,80 mol/dm³.

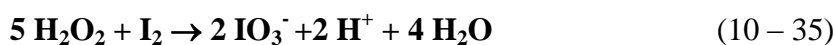
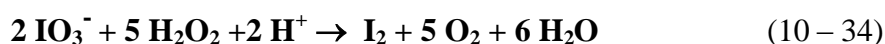
Es frecuente agregar ferroína como indicador. En este caso la coloración cambia del rojo al azul y viceversa. Se ha experimentado con otros cationes como el Fe(III) y el manganeso (IV) obteniéndose vistosos cambios de color.

La “receta” más sencilla para efectuar en el laboratorio emplea una solución que contiene ácido malónico 0,2 M, bromato de sodio 0,3 M, ácido sulfúrico 0,3 M y ferroína 0,005 M. Se colocan 10 ml en una cápsula de Petri y se cierra. Al cabo de unos 20 minutos se forman patrones espiralados que alternan los colores del azul y el rojo. A diferencia de otros métodos no requiere agitación. La única precaución es que el sistema esté libre de cloruros, que inhiben la reacción.

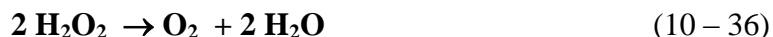
10 – 7. La reacción de Briggs - Rauscher

Otra de las reacciones oscilantes de interés, fue desarrollada por Thomas S. Brigg y Warren C. Rauscher en 1973. Esta reacción tiene como antecedente otra reacción oscilante, la de Bray - Liebafsky que data de 1921.

William Crowell Bray (1879 – 1946) estaba investigando el comportamiento del H_2O_2 como agente oxidante y reductor, cuando descubrió que el agregado de yodato al agua oxigenada en medio ácido provocaba que el desprendimiento de oxígeno estuviera acompañado por oscilaciones cíclicas en la concentración del yodo que es un producto intermediario. Disolviendo yodato de potasio en una solución acuosa de H_2O_2 acidulada con sulfúrico detectó que el H_2O_2 reduce al yodato a yodo. El yodo es nuevamente oxidado a yodato por el oxígeno formado. Usando almidón como indicador encontró que la solución cambiaba varias veces de color ámbar al azul oscuro y viceversa hasta que todo el H_2O_2 se consumía. El proceso puede esquematizarse



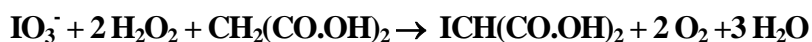
De modo que el resultado neto de este proceso es



En 1933, H. A. Liebafsky comenzó a estudiar la cinética de esta reacción. Sin embargo, no pudo elucidarla hasta 1969 época en la cual ya se conocían algunas etapas de la reacción de Belousov – Zhabotinsky.

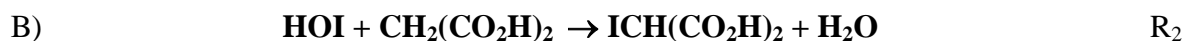
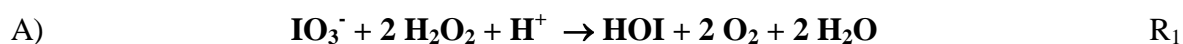
La reacción de Briggs – Rauscher puede considerarse un híbrido entre la de Bray - Liebafsky y la de Belousov - Zhabotinsky.

El proceso global consiste en la reacción de peróxido de hidrógeno con yodato de potasio y ácido malónico, usando Mn(II) como catalizador, para obtener el ácido yodomalónico y oxígeno y puede representarse mediante la ecuación



Como producto intermedio se forma yodo el que se detecta usando almidón como indicador. La reacción se lleva a cabo con agitación magnética y la solución inicialmente incolora, se torna color ámbar y luego azul oscuro para volverse incolora y así repetir el ciclo unas 15 veces (o más) hasta finalizar de color azul oscuro con un fuerte olor a yodo.

El mecanismo de esta reacción fue estudiado por S. D. Furrow y R. M. Noyes, quienes llegaron a la conclusión que la reacción global puede considerarse como formada por dos fases.



La fase A puede ocurrir mediante dos mecanismos diferentes, uno que involucra radicales libres y otro que no lo hace. La ocurrencia de cada uno está determinada por la concentración de iones yoduro en la solución. Cuando esta concentración es baja, predomina un mecanismo vía radicales libres, cuando es alta predomina un mecanismo que sólo involucra iones y especies moleculares.

La fase B se acopla a los dos mecanismos. Cuando el mecanismo de la fase A involucra radicales libres, la fase B consume HOI más lentamente que las especies que produce. En cambio, si en la fase A no intervienen radicales libres la fase B consume más HOI que las especies que produce. Todo el HOI que no reacciona en R₂ se reduce a I⁻ por acción del H₂O₂. Cuando el HOI se produce rápidamente por el mecanismo que incluye radicales libres, el exceso forma iones I⁻ que detienen ese mecanismo e inician el otro mecanismo que es más lento. La reacción R₂ consume HOI tan rápidamente que el restante no es suficiente para producir el I⁻ necesario para continuar ese mecanismo y comienza a producirse el mecanismo vía radical libre. Cada uno de los mecanismos de la ecuación R₁ produce condiciones favorables para el otro y, por lo tanto, la reacción oscila entre esos dos procesos.

Cuando la concentración de los iones I⁻ es suficiente, la reacción transcurre según el mecanismo

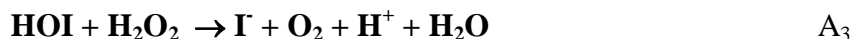


Esta etapa es bastante lenta. El ácido yodoso se reduce luego a hipoyodoso según:



(Nótese la similitud de estas dos ecuaciones con las propuestas para el mecanismo de la reacción de Belousov – Zhabotinsky).

El ácido hipoyodoso, se reduce entonces por el peróxido de hidrógeno.



Esta última reacción es más rápida.

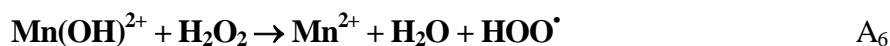
La ecuación R_1 se obtiene estequiométricamente mediante la suma $A_1 + A_2 + 2 A_3$. El conjunto constituye una reacción autocatalítica.

Mediante este mecanismo la reacción R_1 es más lenta que la R_2 , Como en la R_2 se consume rápidamente el HOI producido en la A_2 , la reacción A_3 no puede reponer completamente el I^- que se consume en las reacciones A_1 y A_2 .

A medida que disminuye la concentración de I^- , la velocidad de la reacción va disminuyendo y, para una concentración dada de I^- , el proceso se detiene dando lugar al inicio del mecanismo vía radical libre, que comprende 5 etapas



Estas dos reacciones representan un proceso autocatalítico que provoca un rápido aumento de la concentración de HIO_2 ya que en la ecuación estequiométrica, en esta etapa se forman dos moles de HIO_2 por cada mol que se consume en la etapa anterior.



Estas etapas combinadas estequiométricamente mediante $2 A_4 + 4 A_5 + 4 A_6 + 2 A_7 + A_8$ dan como resultado la ecuación R_1 .

Debido a que las reacciones A_4 y A_5 son autocatalíticas, se produce un rápido aumento de la concentración de HOI en la A_8 .

Las ecuaciones A_6 y A_7 muestran la acción catalítica del manganeso. El efecto catalítico provee un medio para reducir los radicales HOO^\cdot e incentivar la producción de HOI.

El HOI interviene en la reacción R_2 , pero como las reacciones A_6 y A_7 son muy rápidas que la R_2 el exceso de HOI reacciona con el H_2O_2 de la reacción A_3 para producir I^- . De este modo, la velocidad global del proceso $A_4 - A_8$ comienza a reducirse hasta detenerse a la par que aumenta la velocidad del proceso $A_1 - A_3$.

El cambio perceptible de coloración se produce debido a que la reacción R_2 tiene lugar en dos etapas:



El I_2 producido en la reacción B_1 le comunica el color ámbar a la solución, mientras el proceso vía radicales mantiene la concentración de HOI mayor que la de Γ . El exceso de HOI se convierte en Γ mediante la ecuación A_3 . Cuando la concentración de Γ se hace mayor que la de HOI, el Γ puede combinarse con el I_2 formando I_3^- que da un complejo azul oscuro con el almidón. Con una concentración alta de Γ la reacción R_1 da lugar al proceso $\text{A}_1 - \text{A}_3$. A medida que la reacción R_2 consume más I_2 que el producido, el color se torna más claro. Cuando el sistema conmuta la proceso vía radicales, que es más rápido, el ciclo se repite una y otra vez hasta que no queda más ácido malónico o yodato.

Una receta sencilla para efectuar en el laboratorio requiere la preparación de tres soluciones y disponer de agitador magnético.

Solución A1: H_2O_2 4,0 M (Debe tenerse cuidado en la preparación, ya que a esa concentración el H_2O_2 es un oxidante enérgico)

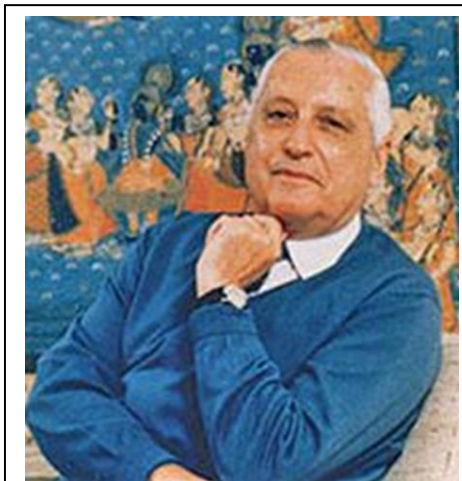
Solución A2: KIO_3 0,20 M + H_2SO_4 0,077 M (4,3 ml de H_2SO_4 /litro)

Solución A3: $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 0,15 M + MnSO_4 0,020 M + almidón soluble (0,3g/l)

Se colocan volúmenes iguales de solución A1 y A2 en un vaso de precipitados grande munido de agitador magnético. Se regula el agitador para que produzca un torbellino bien marcado y se agrega un volumen igual de solución A3. La mezcla pasa de incoloro a ámbar, azul oscuro para luego comenzar a palidecer hasta volverse ámbar y así cíclicamente unas 15 veces o más.

El sistema debe estar exento de cloruros. Se recomienda el uso de guantes, antiparras y eliminar el I_2 como Γ usando tiosulfato.

Otra de las características de las reacciones oscilantes es que deben existir dos regímenes estacionarios. Cuando por uno de ellos la concentración de cierto reactivo se agota, la reacción conmuta hacia la producción del otro régimen estacionario. Esta característica se llama *biestabilidad*.

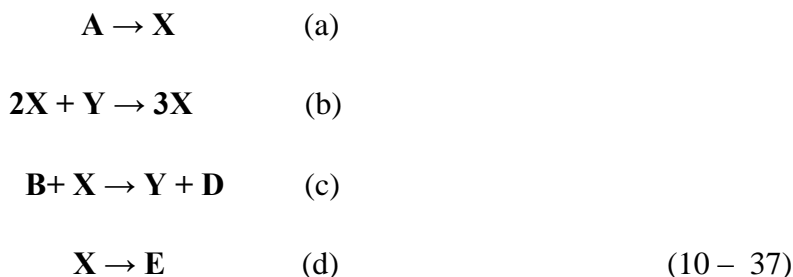


I. Prigogine (1917 – 2003)

10 – 8. El “brusselator”

Al estudiar aquellas reacciones químicas en las que los productos intermedios parecen violar el Segundo Principio de la Termodinámica, Ilya Prigogine y sus colaboradores en la Université Libre de Bruxelles propusieron un mecanismo de reacción para las reacciones oscilantes en las que son necesarias (pero no suficientes) etapas autocatalíticas. A ese modelo de reacción química oscilante u oscilador lo llamaron “brusselator”.

El Brusselator es un proceso cuyo esquema de reacciones es



Los productos iniciales y finales son A, B, D y E que se mantienen constantes mientras las concentraciones de los dos componentes intermedios X e Y, pueden variar en el tiempo.

Las ecuaciones cinéticas son

$$\text{A} \rightarrow \text{X}: \quad \frac{d[\text{X}]}{d\tau} = k_a[\text{A}] \tag{10 – 38}$$

$$2\text{X} + \text{Y} \rightarrow 3\text{X}: \quad \frac{d[\text{X}]}{d\tau} = k_b[\text{X}]^2[\text{Y}] \quad \frac{d[\text{Y}]}{d\tau} = -k_{-b}[\text{X}]^2[\text{Y}] \tag{10 – 39}$$

$$\text{B} + \text{X} \rightarrow \text{Y} + \text{D}: \quad \frac{d[\text{Y}]}{d\tau} = k_c[\text{B}][\text{X}] \tag{10 – 40}$$

$$\frac{d[\text{X}]}{d\tau} = -k_{-c}[\text{X}][\text{B}]$$

$$\text{X} \rightarrow \text{E}: \quad \frac{d[\text{X}]}{d\tau} = -k_e[\text{X}] \tag{10 – 41}$$

Haciendo las constantes cinéticas igual a 1, obtenemos el sistema de ecuaciones

$$\frac{d[\text{X}]}{d\tau} = [\text{A}] + [\text{X}]^2[\text{Y}] - [\text{B}][\text{X}] - [\text{X}] \tag{10 – 42}$$

$$\frac{d[Y]}{d\tau} = [B][X] - [X]^2[Y] \quad (10 - 43)$$

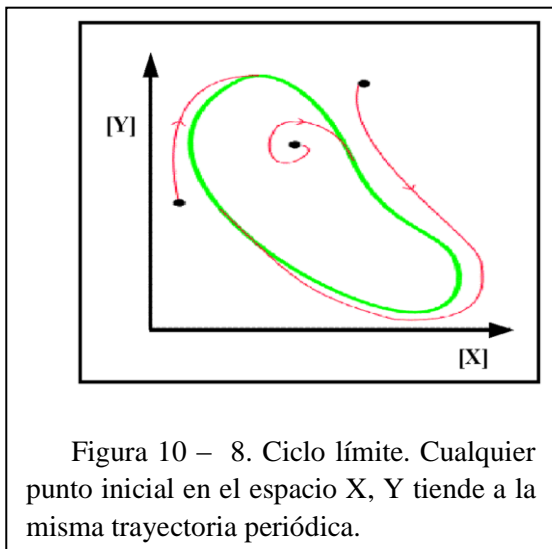
$$\frac{d[X]}{d\tau} = [B][X] - [X]^2[Y]$$

Manteniendo constantes [A] y [B] las variables son [X] e [Y] pero para que la reacción transcurra en régimen estacionario, estas concentraciones deben cumplir

$$[X]_{R.Est} = [A] \text{ y } [Y]_{R.Est} = \frac{[B]}{[A]} \quad (10 - 44)$$

Usando el criterio de estabilidad termodinámica, o modo normal de análisis, se puede demostrar que la solución (10 - 43) se vuelve inestable toda vez que

$$[B] > [B]_{R.Est} = 1 + [A]^2 \quad (10 - 45)$$



El rasgo característico del brusselator es que cualesquiera sean las concentraciones iniciales de X e Y el sistema tiende a oscilar dentro de un determinado intervalo de concentraciones de esos productos intermedios. La trayectoria común a la que evoluciona el sistema desde distintas concentraciones iniciales de productos intermedios se conoce como *ciclo límite* (Figura 10 - 8)

Un ciclo límite es un ejemplo de una estructura llamada “atractor” por los matemáticos debido a que parece atraer las trayectorias que se producen en sus vecindades.

En contraste con las reacciones químicas oscilantes del tipo de Lotka-Volterra, la frecuencia de oscilación es una función bien definida de las variables macroscópicas tales como concentraciones y temperaturas. La reacción química conduce a un comportamiento coherente en el tiempo; se vuelve un *reloj químico*. En la literatura, esto se llama a menudo *bifurcación de Hopf*.

Debemos tener presente que los ciclos límites se producen si la autocatálisis ocurre en sistemas abiertos, condición necesaria para mantener constante alguna de las sustancias actuantes. En los sistemas cerrados el “atractor” es el estado de equilibrio determinado por el valor mínimo de la energía libre de Gibbs a una determinada presión y temperatura.

Cuando se toma en cuenta la difusión, la variedad de inestabilidades se vuelve decididamente sorprendente y por esta razón en los últimos años el esquema de reacción (10 - 37) ha sido estudiado por tantos autores.

Cuando ocurre difusión, las ecuaciones (10 – 41) y (10 – 42) se convierten en

$$\frac{d[\mathbf{X}]}{d\tau} = [\mathbf{A}] + [\mathbf{X}]^p[\mathbf{Y}] - [\mathbf{B}][\mathbf{X}] - [\mathbf{X}] + D_x \frac{\partial^2[\mathbf{X}]}{\partial r^2} \quad (10 - 46)$$

y

$$\frac{d[\mathbf{Y}]}{d\tau} = [\mathbf{B}][\mathbf{X}] - [\mathbf{X}]^p[\mathbf{Y}] + D_y \frac{\partial^2[\mathbf{Y}]}{\partial r^2} \quad (10 - 47)$$

en donde D_x y D_y son los respectivos coeficientes de difusión que surgen de la ley de Fick .

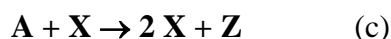
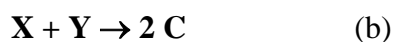
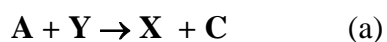


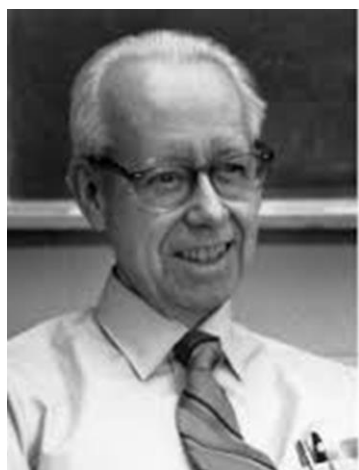
Figura 10 – 9. Patrones espaciotemporales de la reacción de Belousov - Zhabotinsky

En estos casos, además del ciclo límite, es posible que se produzcan regímenes estacionarios no uniformes, llamadas *bifurcaciones de Turing*. Además, cuando hay procesos difusionales el ciclo límite puede volverse también dependiente espacial dando lugar a curiosas “estructuras” (a pesar de que el sistema no se encuentra en equilibrio) llamadas *estructuras de Turing*. El cambio espacio temporal de esas estructuras da lugar a la formación de ondas químicas que tienen la particularidad de cumplir con la ley de Snell, a pesar de que las leyes que rigen su comportamiento no son lineales. La Figura 10 – 9, muestra algunas de esas estructuras en una reacción de Belousov – Zhabotinsky

10 – 9. El “oregonator”

El oregonator es otro proceso químico oscilante cuyo nombre fue propuesto por el Profesor Richard Macy Noyes, de la Universidad de Oregon. El mecanismo de este oscilador químico transcurre según:



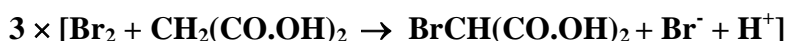
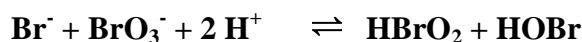


R. M. Noyes (1919 – 1997)

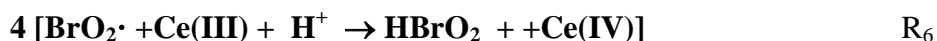
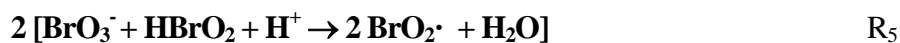
En este modelo A, B, C y D se mantienen constantes regulando el ingreso de reactantes y la remoción de los productos. La etapa autocatalítica (c) es la responsable de una oscilación similar a la del brusselator.

El éxito de este modelo es que provee una explicación simplificada de la reacción de Belousov – Zhabotinsky comentada en la sección 10 – 6. En este caso A = BrO_3^- , C = HOBr; D = producto final; X = HBrO_2 ; Y = Br^- y Z = Ce^{4+}

Las reacciones (a) y (b) corresponden al proceso de reducción y agotamiento del bromuro y a la bromación del sustrato orgánico



Las reacciones (c) y (d) corresponden a la generación de radicales, oxidación del Ce(III) y dismutación del HBrO_2



(Esta última es una de las etapas omitidas en el resumen del mecanismo dado en la sección 10 – 6)

La reacción (e) corresponde a la oxidación del compuesto orgánico, regeneración del Ce(III) y Br^- .





Las ecuaciones cinéticas del oregonator son:

$$\frac{d[\text{X}]}{d\tau} = k_1[\text{A}][\text{Y}] - k_2[\text{X}][\text{Y}] + k_3[\text{A}][\text{X}] - 2k_4[\text{X}]^2$$

$$\frac{d[\text{Y}]}{d\tau} = -k_1[\text{A}][\text{Y}] - k_2[\text{X}][\text{Y}] + k_5[\text{Z}]$$

$$\frac{d[\text{Z}]}{d\tau} = k_3[\text{A}][\text{X}] - k_5[\text{Z}]$$

10 – 10. Estructuras disipativas

A medida que una reacción oscilante procede en régimen estacionario sus variables de estado se van alejando cada vez más de las correspondientes al estado de equilibrio y, aun manteniendo constantes las tasas de entrada y salida de materiales, al variar la composición del sistema este se aleja cada vez más del estado de equilibrio y llega un momento en que el estado estacionario correspondiente deja de ser estable. El sistema se reordena y se produce una “mutación” estructural. Dado que se trata de un estado alejado del equilibrio, se requiere un suministro continuo de energía para mantener al sistema en esa nueva configuración. Si el sistema no intercambia energía con su entorno tiende a alcanzar el equilibrio con el correspondiente aumento de su entropía y la estructuración desaparece. Esas estructuras que se forman en estados fuera del equilibrio mientras el sistema disipa energía han sido llamadas por Ilya Prigogine “*estructuras disipativas*”.

Las reacciones oscilantes están acompañadas a menudo por procesos difusionales. La acumulación de una determinada sustancia en cierto punto y la disminución de la misma en otro, produce la organización en franjas características que a medida que transcurre el tiempo se van desplazando con un movimiento ondulatorio análogo al desplazamiento de las ondas electromagnéticas. La retroalimentación (*feed-back*) ocurre porque un producto de una etapa de la secuencia de reacciones influye en su propia velocidad de formación. A causa del comportamiento autocatalítico, el sistema que originariamente se encontraba bien mezclado, en un estado uniforme, se ordena espontáneamente en zonas ricas en un reactivo y zonas pobres en él.

10 – 11. Reacciones oscilantes en sistemas biológicos

Los relojes químicos recuerdan a los sistemas naturales que aparecen en los organismos vivos. Si se tiene en cuenta que en las reacciones bioquímicas también aparecen las realimentaciones,

producidas por el efecto autocatalítico de las enzimas, y que los seres vivos son sistemas alejados del equilibrio, es de esperar que este nuevo enfoque ayude a comprender el comportamiento de muchos mecanismos biológicos y de procesos bioquímicos no lineales como las reacciones enzimáticas cooperativas, los ritmos circadianos y los procesos periódicos autooscilatorios que son característicos de los procesos de glucólisis y de conversión de ADP en ATP.

Entre los primeros osciladores bioquímicos estudiados se encuentran la reacción peroxidasa-oxidasa (PO) en las plantas y la glicólisis, en el músculo y en las células de levadura.

Las reacciones PO son intermediarias entre los osciladores completamente químicos como la reacción de Belousov – Zhabotinsky y los sistemas más complejos, como la glicólisis que involucra múltiples enzimas y múltiples reacciones.

Las enzimas peroxidasas catalizan las reacciones de la oxidorreducción en casi todos los sistemas vivos. En las plantas, intervienen en el crecimiento y desarrollo y también actúan como protección contra los parásitos. En los animales, las peroxidasas median la respuesta inmune y citotóxica a los patógenos, participan en la síntesis de la hormona tiroidea y en otras reacciones que afectan la reproducción y el desarrollo. Las peroxidasas también pueden cumplir un papel en la trasducción de señales inter e intracelulares.

Las peroxidasas catalizan tanto reacciones “peroxidasas” como reacciones “peroxidasa-oxidadas”. La diferencia entre estas dos clases de reacciones está dada por la identidad del oxidante: las reacciones “peroxidasas” usan solamente agua oxigenada como receptor de electrones mientras que las reacciones “peroxidasa-oxidadas” utilizan H_2O_2 y oxígeno molecular. Como donores de hidrógeno, las reacciones "peroxidasas" utilizan centenares de compuestos diferentes, asombrando por su baja especificidad. En contraste, en las reacciones "peroxidase-oxidasa", hay sólo unas pocas sustancias fisiológicamente importantes. Éstas incluyen NADH (nicotinamida adenina dinucleótido reducido), NADPH (nicotinamida adenina dinucleótido fosfato reducido), IAA (ácido 3 -indolacético), GSH (glutatión reducido) y la tirosina.

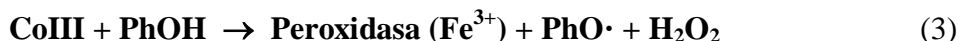
Durante la reacción la peroxidasa férrica se oxida a un llamado compuesto I (CoI) que luego es reducido a un compuesto II (CoII) y luego se transforma nuevamente en peroxidasa férrica. Además de estas etapas el sistema de reacciones involucra la incorporación de oxígeno molecular en la peroxidasa férrica para formar el llamado compuesto III (CoIII), quien por reacción con radicales libres se reduce al compuesto I, con lo que el ciclo se repite.

Estas peroxidasas pueden oxidar sustratos (hidroquinonas, NADH, IAA, etc) en ausencia de H_2O_2 exógeno. En este proceso el CoIII juega un rol muy importante. El proceso de formación del CoIII puede esquematizarse:

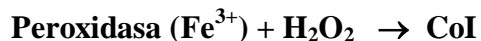


Así, en presencia de O_2 y de un reductor apropiado (RH) del Fe^{3+} — y en ausencia de peróxido de hidrógeno — el ciclo catalítico de la peroxidasa es llevado hacia la formación de CoIII. La

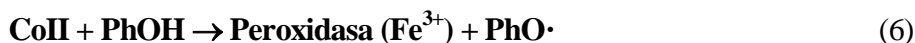
importancia del CoIII es esencial ya que se descompone en la presencia de, por ejemplo, grupos fenólicos (PhOH) para dar



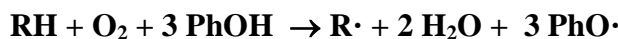
generando así el peróxido de hidrógeno que luego será usado en el ciclo catalítico “normal” de la enzima que produce los intermediarios CoI y CoII



(4)



El balance general del ciclo de la peroxidasa - oxidasa puede obtenerse sumando las ecuaciones (1) a (6)



Se obtienen ecuaciones similares para otros reductores.

Sobre esta base, una isoenzima peroxidasa particular, es capaz de desarrollar actividades de oxidasa (reacciones (1) a (3) y de peroxidasa (reacciones (4) a (6) en presencia de un reductor apropiado (RH).

Este tipo de reacciones ha sido estudiada ampliamente, tanto en vivo como in vitro. Vale la pena mencionar una de las primeras reacciones de este tipo informadas por Olsen y Degn (quienes estudiaron la oxidación aeróbica del NADH catalizada por la peroxidasa del rábano picante (horseradish peroxidase, HRP), en un reactor químico continuamente agitado, observando oscilaciones simples, complejas y caóticas en las concentraciones tanto de los reactivos como de las especies intermedias, en periodos que van de varios minutos a aproximadamente una hora dependiendo de las condiciones experimentales. Posteriormente se han usados otras enzimas como la lactoperoxidasa, la peroxidasa de la soja y la peroxidasa del hongo *coprinus cornatus*.

Para obtener oscilaciones sostenibles se requiere que la velocidad de la reacción no sea ni muy alta ni muy baja. La velocidad de la reacción puede ajustarse agregando 2,4 - diclorofenol (2-4DCPh) y azul de metileno (MB) en proporciones adecuadas. El 2,4 -diclorofenol aumenta la velocidad de la reacción mientras que el azul de metileno la disminuye. En otros casos se sustituye el 2,4- diclorofenol por ácido 4-hidroxibenzoico (HBA). Una receta típica utiliza una solución con las siguientes concentraciones

Na_3PO_4 0,1 mM (pH 6,3)

HRP 1,5 μ M

HBA, 200 - 500 μ M

MB 0,1 μ M

NADH 0,1 M

El oxígeno se hace ingresar insuflando aire y el sistema se mantiene agitado regulando la velocidad del agitador entre 900 y 1200 rpm.

Otro caso de reacción oscilante se da en la glicólisis. Glicólisis es el proceso metabólico que convierte la glucosa en piruvato suministrando energía en anaerobiosis. El proceso global puede representarse



Pero esta reacción involucra varias reacciones intermedias en las que cada una es catalizada por su propia enzima. Las primeras tres etapas transforman la glucosa en fructosa-1,6 –difosfato (FDP). En este tramo se consumen 2 moles de ATP por mol de glucosa. En las etapas siguientes, cada mol de FDP se escinde en dos moles de gliceraldehido –3 fosfato (GAP). Cada mol de GAP sufre una serie de transformaciones que llevan a la formación de piruvato y 2 moles de ATP. El resultado es que por cada mol de glucosa que se convierte en piruvato se consumen 2 moles de ATP y se producen 4 moles de ATP. Lo que indica que en la glicólisis hay procesos de autocatálisis. Esto llevó a estudiar en detalle la dinámica de la reacción. Las oscilaciones amortiguadas en la glicólisis fueron informadas por primera vez por Duysens y Ames en 1957.

Durante muchos años se creyó que las oscilaciones en la glicólisis se deben a la activación de la fosfofructoquinasa (PFK) por su producto, el ADP, aunque más recientemente se ha sugerido que no hay un único “controlador” de las oscilaciones sino que el control de la frecuencia y amplitud de las mismas es realizado por todas las enzimas que intervienen en la glicólisis

En las últimas décadas se ha sugerido que las oscilaciones en la glicólisis pueden

- sustentar los ritmos circadianos.
- facilitar la alternación entre las rutas bioquímicas.
- Aumentar la eficacia de la glicólisis misma
- Manejar la secreción pulsátil de insulina en las células pancreáticas
- Causar ciertas formas de arritmia en las células cardíacas

Si restringimos nuestra atención a los niveles de organización celular y subcelular encontramos que el origen de la dinámica oscilatoria es manifiestamente química. Esto ha potenciado el interés en estudiar las reacciones químicas oscilantes para poder encontrar un nexo con ciertos problemas

como el del reloj biológico, la reproducción y diferenciación celular, la periodicidad de las señales inter e intracelulares y los ritmos neuronales de alta frecuencia.

Referencias bibliográficas

Atkins, P. W., De Paula, J., (2014): *Physical Chemistry*, 10th edition, Oxford University Press, Oxford.

Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J.W., (2017): *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley VCH, Weinheim.

Kondepudi, D., Proggine, I., (1998): *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures*, Wiley, Hoboken, New Jersey.

Nørskov, J. K., Studt, F., (2014): *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*, Wiley, Hoboken, New Jersey.

Rideal, E. K., (2012): *Catalysis in Theory and Practice*, Macmillan & Co., London.

Cuestionario

10 – 1 ¿Cómo define catalizador?

10 – 2 ¿A qué se llama catálisis específica?

10 – 3 ¿Dada una reacción catalizada por ácidos. En qué casos la constante de velocidad es una función lineal de la concentración de iones hidronio?

10 – 4 Cuáles son las relaciones de Brønsted?

10 – 5 ¿Cuáles son las suposiciones que se formulan para establecer la ecuación de Michaelis – Menten?

10 – 6 ¿Qué representa físicamente la constante de Michaelis?

10 – 7 ¿Qué inconvenientes presenta el uso de la ecuación de Lineweaver – Burk?

10 – 8 ¿Cuál es la expresión de la ecuación de Hanes-Woolf?

10 – 9 ¿En qué consiste el tratamiento del estado estable?

10 – 10 ¿Qué condiciones se requieren para que productos intermedios de una reacción puedan sufrir oscilaciones no amortiguadas?

10 – 11 ¿A qué se llama biestabilidad?

10 – 12 Describa el esquema de reacciones del Brusselator indicando cuales son los reactantes y cuáles los productos finales.

10 – 13 ¿A qué se llama “ciclo límite”?

10 – 14 ¿Describa el esquema de reacciones del Oregonator.

10 – 15 ¿A qué se llaman “estructuras disipativas”?

Ejercicios y problemas

10 – 1 Una sustancia es catalizada específicamente por iones hidronio. Al disolver esa sustancia en un ácido HA 10^{-3} N se determina que el valor numérico de la velocidad específica es $3,6 \times 10^{-5}$. Calcular la constante de disociación del ácido sabiendo que para la reacción espontánea el valor numérico de la velocidad específica es $4,1 \times 10^{-2}$.

10 – 2 En cierta reacción catalizada por una enzima cuya masa molar es 80.500 u.m.a. y cuya concentración es $1,5 \text{ g/dm}^3$ se obtuvieron los siguientes resultados

[S] (mol/dm)	Velocidad $v = \text{mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$
$2,5 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$
$5,0 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-4}$

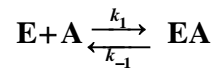
Suponiendo que es aplicable la ecuación de Michaelis, calcular la velocidad máxima, la constante de Michaelis, y el coeficiente de velocidad.

10 – 3 Cuando se hidroliza el trifosfato de adenosina (ATP) a 25°C y pH 7,0 se obtienen los siguientes resultados

[ATP] ($\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)	v ($\times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
7,5	0,067
12,5	0,095
20,0	0,119
32,5	0,149
62,5	0,185
155,0	0,191
320,0	0,195

Represente gráficamente v en función de [S]; $1/v$ en función de $1/[S]$ y $v/[S]$ en función de v . A partir de los gráficos estime el valor de los parámetros cinéticos K_m y $V_{m\acute{a}x}$.

10 – 4 En el proceso conocido como “mecanismo ordenado del complejo ternario”. dos sustratos A y B intervienen en reacciones enzimáticas según los siguientes mecanismos:



En la primera etapa, A se combina con la enzima para formar el complejo EA. Este complejo reacciona con el sustrato B para formar un nuevo complejo, el que da lugar a la formación de los productos Y y Z. Considere que las concentraciones de A y B son mucho mayores que la de E, aplique el tratamiento del estado estable y encuentre una expresión para la velocidad de reacción.

XI. FÍSICOQUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO

11 – 1. El estado sólido

En el lenguaje cotidiano el término sólido tiene una polisemia variada. Lo empleamos a menudo para referirnos a una posición financiera holgada, a buenos conocimientos sobre un tema, a un argumento poco refutable, a una convicción que no es fácilmente modificable, etc. En muchos textos sobre ciencias naturales solemos encontrar definiciones como “Cuerpo que tiene volumen y forma propia” lo que permitiría incluir dentro de esta categoría al diamante, al caucho, a la gelatina, al hierro, al vidrio, la madera y hasta un pan de manteca. Otros textos agregan al rasgo de tener forma propia una cierta capacidad para conservarla o, lo que es equivalente, una cierta resistencia a la deformación. Usualmente esos textos suelen distinguir sólidos de líquidos y gases, sobre la base de la observación macroscópica de ciertas propiedades. Esta manera de clasificar a los distintos materiales permitió el desarrollo de distintas ramas de la Física: la mecánica del cuerpo rígido, la mecánica de fluidos incompresibles, la termodinámica de gases ideales y reales, la aerodinámica, etc.

El formidable desarrollo que adquirió el estudio de las propiedades submicroscópicas de la materia hizo que se fuese dejando de lado la distinción entre sólidos, líquidos y gases, a la vez que se despejaron muchas incógnitas respecto de la naturaleza y propiedades de los distintos modos de agregación. Hoy en día utilizamos la palabra *sólido* para identificar a todo material homogéneo que tiene estructura cristalina definida. Es decir, un sólido es todo cuerpo cuyos átomos, iones o moléculas tienen una determinada distribución que se propaga regularmente en el espacio exhibiendo formas geométricas con caras y ángulos bien definidos, aún en trozos microscópicos. Esa estructura espacial mínima que se repite en el espacio se suele llamar *celda elemental* o *celda unitaria*. El estudio de las celdas elementales y del tipo de periodicidad que presentan en cada material cristalino constituyen el objeto de la *Cristalografía*.

Observemos que la definición moderna de sólido elimina de esta categoría a muchos materiales que son considerados como tales en la vida diaria como por ejemplo, la madera, el granito (mineral formado por una mezcla heterogénea de cuarzo, feldespato y mica), al vidrio, etc. Aquellos materiales que tienen la consistencia de los sólidos pero que carecen de estructura cristalina se llaman *cuerpos anedrales*. Si bien en algunos textos se los llaman sólidos amorfos, esta denominación es incorrecta, ya que no son sólidos en el sentido estricto y además tienen forma propia.

11 – 2. Cristales y estructura cristalina

Durante miles de años el hombre conoció y admiró la estructura de los minerales, muchos de los cuales, como las “piedras preciosas y semipreciosas” fueron y son utilizados como objetos de adorno. El estudio de la estructura geométrica de los minerales comenzó en el siglo XVII. En 1669 un médico y geólogo dinamarqués llamado Niels Stensen, conocido como Nicolás Steno, analizando distintos cristales de cuarzo encontró que los ángulos de contacto entre dos caras adyacentes de un cristal, llamados *ángulos interfaciales*, tienen el mismo valor siendo independientes del tamaño del cristal y del modo en que se lo fragmente. Esta característica fue confirmada para un gran número de cristales naturales lo



N.Stensen (1631 - 1687)

que llevó al mineralogista francés Jean Baptiste Romé de L'Isle a enunciarla como ley natural, conocida como *Ley de la constancia de los ángulos interfaciales o diedros*. Su enunciado es muy sencillo: “Para cada sustancia cristalina, los ángulos que forman dos caras adyacentes cualesquiera tienen siempre el mismo valor”.

Un cristal puede encontrarse en la naturaleza u obtenerse por cristalización mediante una reacción química. Si las condiciones de cristalización cambian, el cristal puede variar irregularmente su forma debido a un desarrollo irregular de sus caras, pero esta se cortan siempre en ángulos invariables. Esto diferencia a un cristal de materiales no cristalinos que tengan forma geométrica.



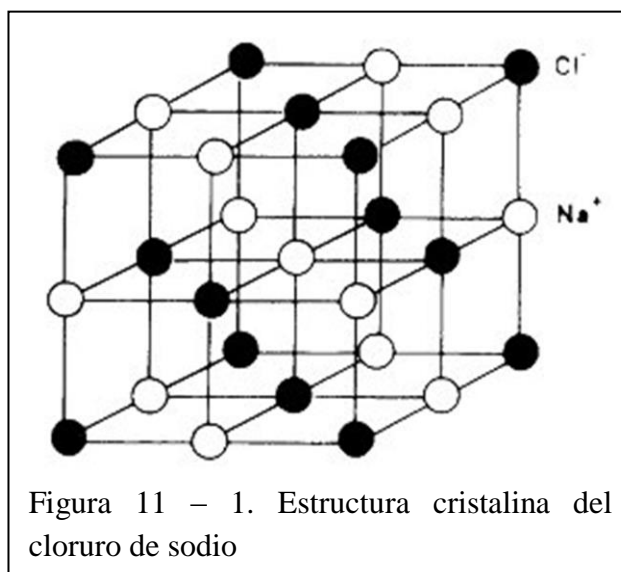
J.B. R. de l'Isle (1736 – 1790)

Durante los siglos XVIII y XIX, la mineralogía cobra un gran impulso debido a los trabajos del abate francés René Just Haüy (1743 - 1822), los de William Hyde Wollaston (1766 - 1828) quien al inventar el goniómetro de reflexión, facilitó el estudio de los ángulos interfaciales de los minerales, del físico y mineralogista alemán Cristian Weiss (1780 - 1856) quien estableció las

relaciones entre los parámetros geométricos de los cristales, conocidas como índices de Weiss, y por el cristalógrafo inglés William Hallows Miller (1801 - 1880) quien simplificó y perfeccionó la notación de Weiss.

Hemos dicho que los cristales tienen una estructura unitaria representativa que se propaga en el espacio a intervalos regulares. Ese ordenamiento periódico se conoce como *red cristalina*. A su vez, la estructura unitaria está formada por átomos, iones o moléculas. Por ejemplo, en un cristal de sal común hay una cantidad enorme de aniones cloruro y de cationes sodio que debido a las interacciones electrostáticas y a los tamaños relativos de los iones se disponen como indica la Figura 11 – 1.

Otros cristales, como los de cuarzo, presentan redes cristalinas más complicadas



11 - 3. La celda elemental

Desde el punto de vista geométrico, la disposición periódica que repiten las partículas constituyentes de los cristales se puede realizar con ayuda de una operación de desplazamiento paralelo llamada *traslación*.

Imaginemos que desplazamos un punto determinado p_0 de un cristal – por ejemplo el centro de masa – una cierta distancia a , a lo largo de una recta hacia una posición p_1 , luego hacemos lo mismo hacia una posición p_2 , y así sucesivamente, tal como indica la Figura 11 - 2

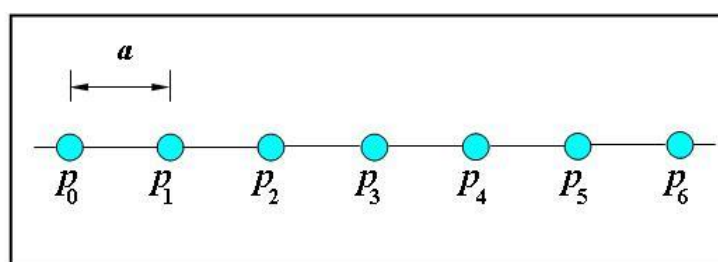


Figura 11 - 2. Traslación unidimensional a lo largo de una dirección

De este modo, con la ayuda de la traslación a obtenemos una serie de puntos o una cadena de puntos. La traslación a se puede representar por un vector a que tiene la dirección y sentido determinado y cuyo módulo es el valor numérico de a . El vector a se llama *período de traslación*.

Resulta evidente que con la ayuda del vector de traslación a se puede representar un conjunto innumerable de desplazamientos $2a$, $3a$, etc. o en general na , de los cuales a es el menor.

Si ahora sometemos al punto p_0 a la acción simultánea de dos operaciones de traslación a y b obtendremos como resultado un conjunto plano de puntos en lugar de una serie de puntos como indica la Figura 11 – 3.

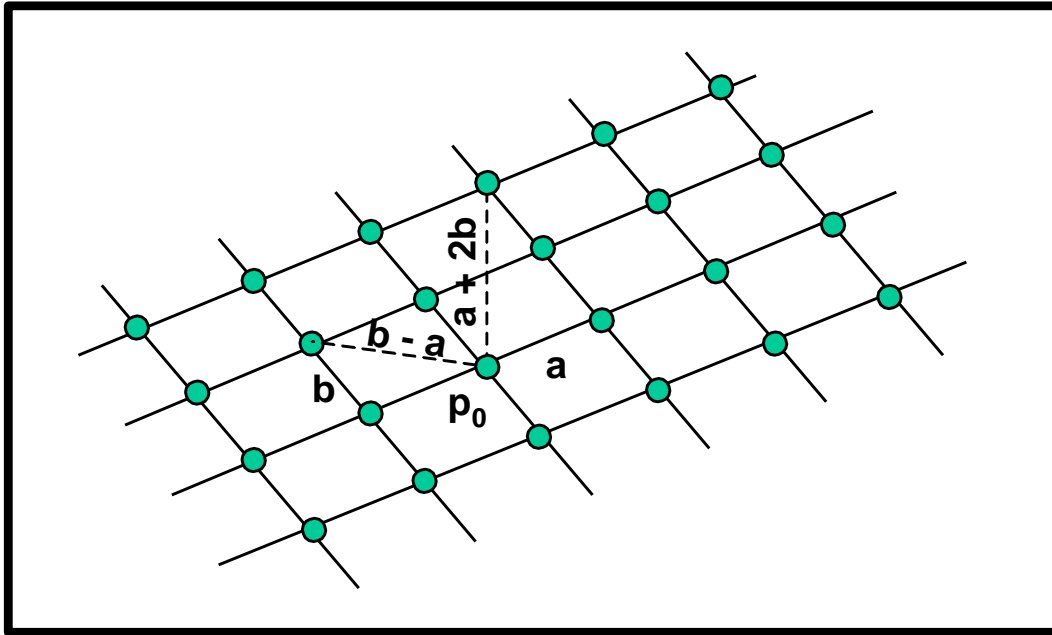


Figura 11 – 3. Traslación bidimensional para formar un plano de red cristalina

Finalmente, si el punto p_0 se somete simultáneamente a tres traslaciones diferentes a , b y c se obtiene la llamada red espacial (Figura 11 – 4)

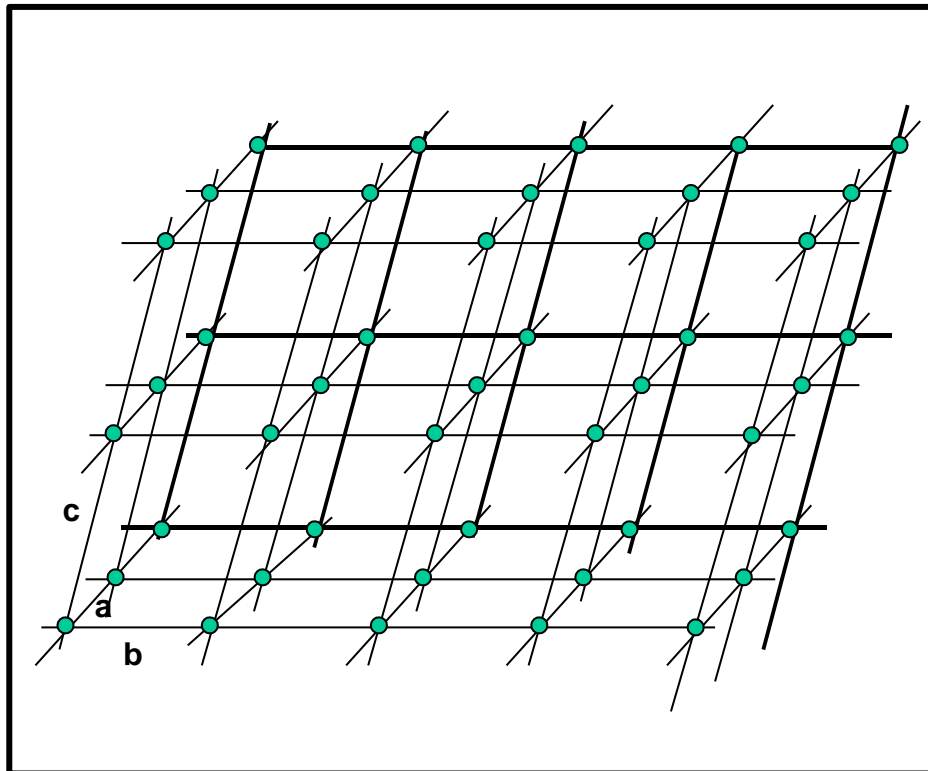


Figura 11 – 4. Traslación tridimensional para formar una red cristalina

En este caso, la posición de cualquier punto respecto de p_0 se determina por la combinación correspondiente de los desplazamientos.

$$T = ma + nb + pc$$

La combinación de los tres vectores se llama *grupo de instalación* y el paralelepípedo formado por los vectores a , b y c se llama *celda elemental* o *celda primitiva*. El volumen V_c de la celda elemental viene dado por el producto vectorial

$$V_c = a \times b \times c$$

En cada plano que pasa por tres puntos cualesquiera de la red espacial Los puntos (átomos, iones o moléculas) que están ubicados en forma regular sobre el mismo constituyen una *red plana*. Ellos representan los planos cristalinos que mencionamos anteriormente. Algunos de ellos, (generalmente los más densamente poblados) son los planos según los cuales se fractura el cristal, llamados *planos de exfoliación* o *planos de clivaje*.

Los vectores de traslación a , b y c son las distancias entre las partículas que forman el cristal. Salvo en el caso de proteínas cristalinas, estas distancias son del orden de $10^{-10} m$. Por lo tanto, en la mayoría de los cristales el volumen de la celda elemental puede considerarse puntual.

Cada celda elemental tiene 8 vértices ubicados en 8 puntos de la red cristalina. Salvo en el caso de las celdas exteriores y en las llamadas celdas múltiples (que como veremos más adelante contienen además puntos de la red cristalina que no se encuentran en los vértices), comparte los vértices con celdas vecinas. De modo que para una celda en particular se considera que sólo un octavo de los ocho vértices le pertenece, es decir, a cada celda unitaria le corresponde un punto de la red cristalina.

11 – 4. Leyes de la cristalografía

La forma exterior de los cristales está regida por tres principios llamados leyes cristalográficas, A saber:

1^a *Ley de la constancia de los ángulos diedros;*

2^a *Ley de simetría;*

3^a *Ley de la racionalidad de los índices.*

La ley de la constancia de los ángulos diedros establece que "*el ángulo diedro que forman dos caras equivalentes de cristales de una misma sustancia es constante por más que varíen la forma y dimensión de las mismas*". Esta ley es de suma importancia, ya que durante el crecimiento de un

cristal algunas caras pueden desarrollarse más que otras, debido a impedimentos físicos provocados por materiales adyacentes u otras causas. Sin embargo, el crecimiento desigual de las caras homólogas no modifica el valor del ángulo diedro que ellas forman entre sí. En la figura 11 – 5, los esquemas a, b, c y d se representan cuatro cristales de una misma sustancia; en ellas el ángulo diedro α se mantiene constante pese al cambio del tamaño de las caras que lo determinan. Dichos ángulos se miden con goniómetros.

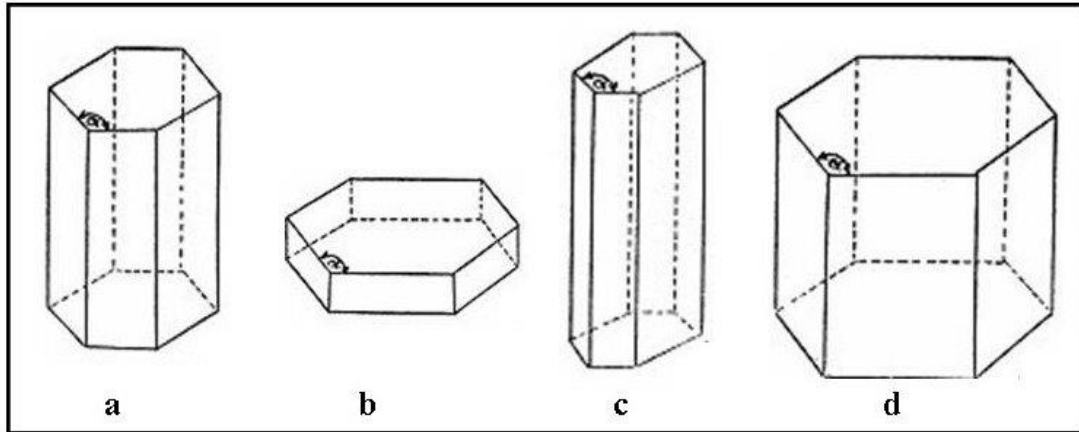


Figura 11 – 5. Constancia de los ángulos diedros.

La ley de simetría establece que, salvo contadas excepciones, los cristales poseen aristas, caras, y vértices ubicados simétricamente respecto a ciertos planos, líneas o puntos situados en el interior del cristal.

11 – 5. Elementos de simetría

Debido a la distribución regular de las celdas elementales que se repite periódicamente, cada cristal posee una *simetría* determinada.

Para estudiar la simetría de un cristal deben establecerse ciertos parámetros que constituyen los *elementos de simetría*.

Entre los distintos elementos de simetría podemos mencionar:

Ejes de simetría. Entre los parámetros de suma importancia en la Cristalografía, se encuentran los *ejes de simetría*. Un eje de simetría es una recta ubicada de tal manera que, haciendo girar a su alrededor un cristal, éste toma dos o más veces la misma posición en el transcurso de una vuelta entera. Los ejes de simetría pasan siempre por el centro del cristal. La figura 11 – 6 ejemplifica la posición del eje de simetría en un cristal cúbico. Obsérvese como gira la cara ABFG alrededor de ese eje.

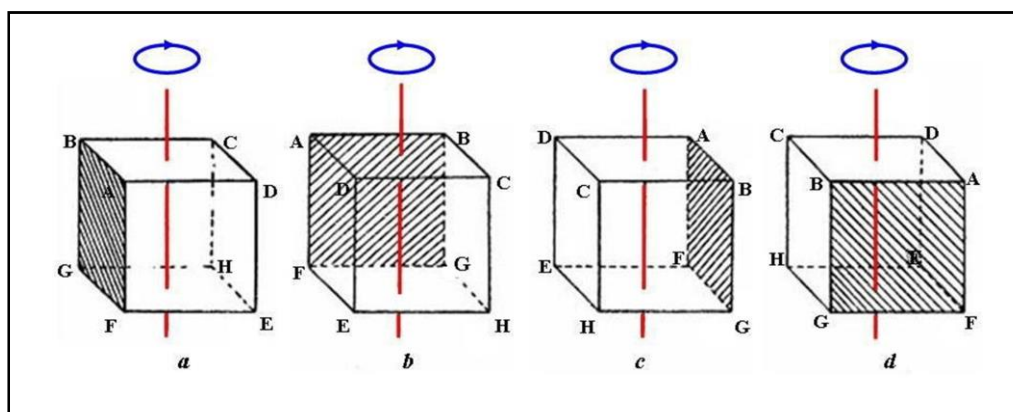


Figura 11 – 6

Un cristal posee un eje de simetría de orden n si la disposición de sus caras se vuelve a repetir exactamente al girar el cristal alrededor de este eje un ángulo $2\pi/n$ donde n es un número entero 2, 3, 4 ó 6. Por convención los ejes de simetría se representan mediante la letra C y el orden n mediante el respectivo subíndice. Así por ejemplo, si se dice que un cristal posee un eje de simetría de segundo orden, esto significa que al gira el cristal 180° alrededor de ese eje se vuelve a observar exactamente la misma disposición de sus caras. Este tipo de ejes se llaman también *ejes binarios*. Si el cristal posee un eje de simetría de tercer orden, también llamado *eje ternario*, se observará la misma disposición de sus caras al girar el cristal 120° y 240° alrededor de ese eje. Cuando al girar el cristal alrededor de un eje se observa la misma disposición cada 90° el eje se dice *de cuarto orden* o *eje cuaternario* y aquellos ejes que en el transcurso de un giro completo permiten al cristal ocupar seis posiciones análogas, se llaman ejes de sexto orden o *ejes senarios*.

En la Figura 11 – 7 se representan algunos de los ejes de simetría de poliedros sencillos. (Cabe hacer notar que además de los indicados, los poliedros pueden tener ejes de otros órdenes. Así el cubo tiene ejes de segundo orden, que atraviesan el punto medio de dos aristas opuestas, y de tercer orden, coincidentes con las diagonales del cubo)

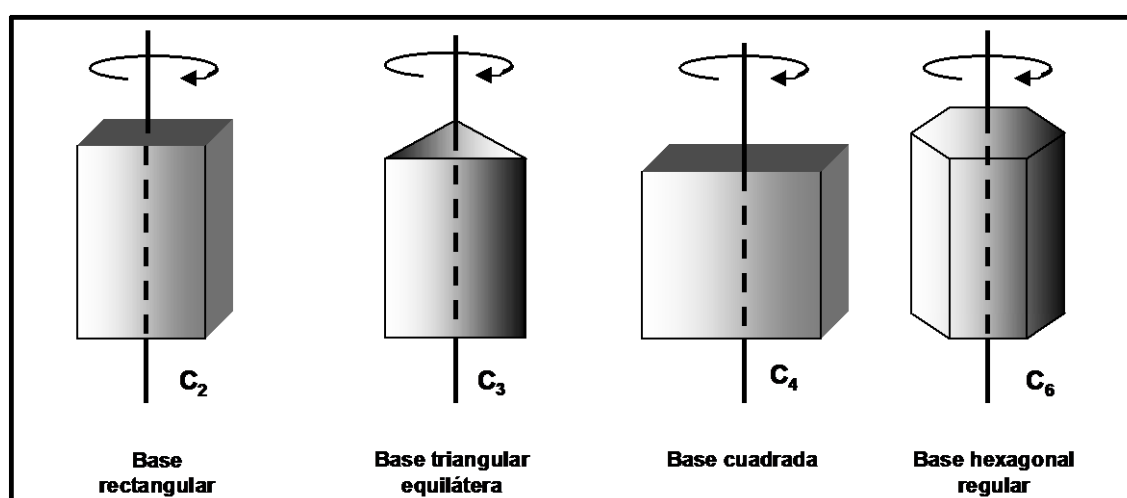


Figura 11 – 7. Ejes de simetría de algunos poliedros sencillos.

Plano de simetría. Es una superficie que divide al cuerpo en dos partes tales que cada par de puntos que equidistan de dicho plano son uno la imagen especular del otro. Los planos de simetría se suelen designar mediante la letra griega σ . Se llaman *planos de simetría principales* a aquellos normales a ejes cuaternarios y senarios, y *planos de simetría secundarios* a los normales a ejes binarios.

En la Figura 11 – 8 se representan dos planos de simetría de un cristal cúbico. Los tres planos que, como en el esquema (a), intersectan las caras por el punto medio de las arista son planos principales. Los seis planos que atraviesan las diagonales de las caras se llaman *planos diagonales*.

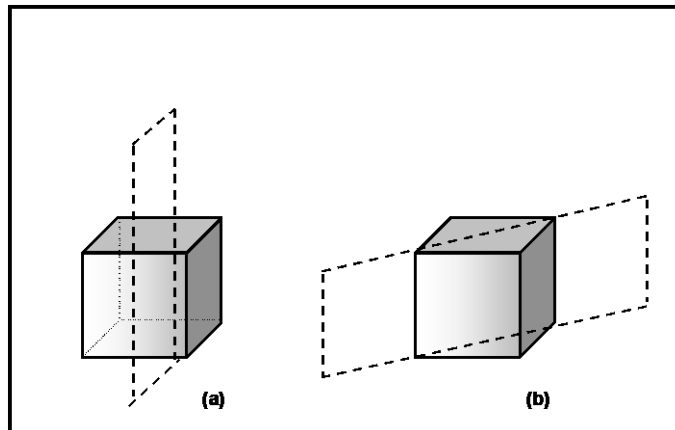


Figura 11 – 8. Planos de simetría de un cristal cúbico.

Centro de simetría. También llamado *centro de inversión* es un punto en el interior del cristal cuya característica es que toda recta que pasa por él, encuentra a ambos lados y a la misma distancia, puntos equivalentes. El centro de simetría se suele simbolizar con la letra i . Así, por ejemplo, en el caso de un cristal cúbico, el centro de simetría coincide con la intersección de las diagonales del cubo (Figura 11 – 9)

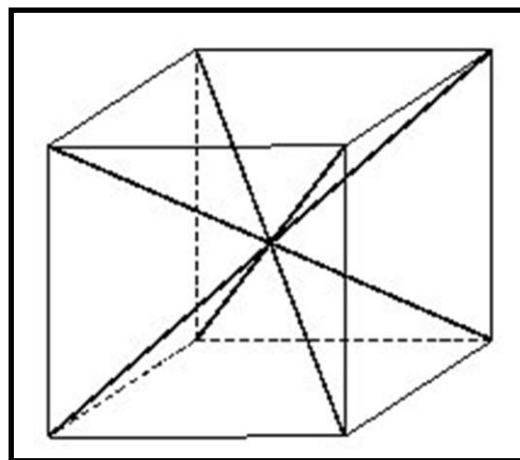


Figura 11 – 9. Centro de simetría de un cubo

Eje de inversión. También llamado *eje de rotación reflexiva*, *de giro reflejo* o *giroide*. Un cristal posee este elemento de simetría si para encontrar puntos equivalentes debe girar un ángulo $2\pi/n$

alrededor de un cierto eje y luego reflejarse en un plano perpendicular a dicho eje. El orden n de un eje de inversión sólo puede ser de número par. Los ejes de inversión se simbolizan mediante la letra S indicándose el orden del mismo mediante un subíndice. El gráfico de la Figura 11 – 10 esquematiza un cristal que tiene un eje de inversión S_4

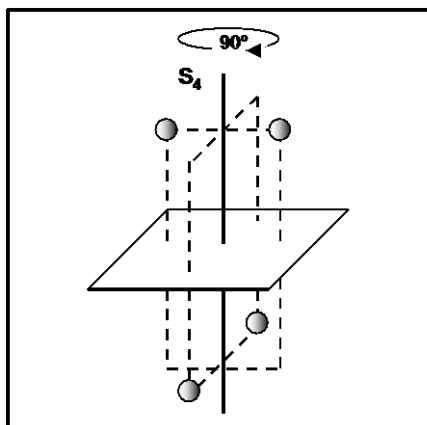


Figura 11 – 10. Esquema de un eje de Inversión de orden 4

Rotando virtualmente 90° la parte superior del cristal se encuentra un plano de simetría que divide al cristal en dos partes simétricas.

11 – 6. Sistemas cristalinos

Los elementos de simetría mencionados en el párrafo anterior pueden combinarse en los cristales de distintas maneras¹. Resulta evidente que cuanto mayor sea el número de elementos de simetría de un cristal tanto más simétrico será. El caso límite de simetría lo constituiría una esfera que tiene centro de simetría e infinitos planos y ejes de simetría. Si bien hay cristales multifacéticos, no existen cristales esféricos.

Ya en el siglo pasado los cristalógrafos encontraron que existen 32 combinaciones posibles de los elementos de simetría. Cada una de estas combinaciones posibles de los elementos de simetría se llama *clase de simetría*. La experiencia ha demostrado que en la naturaleza sólo existen cristales que se refieren a alguna de estas 32 clases de simetría. A su vez, algunas clases de simetría poseen ciertas características comunes, por lo que se los agrupa en seis *sistemas de simetría*. Estos sistemas son:

¹ Hay otros dos tipos de simetría posibles, son los llamados *ejos de tornillo o helicoidales* que combinan dos operaciones rotación del eje y movimiento de traslación en la dirección del eje similar al movimiento de un tornillo al pasar por una rosca y una combinación de reflexión en un plano seguida de una traslación paralela al plano de reflexión, llamado *plano de deslizamiento*. Debido a que afectan poco o nada a la determinación de estructuras cristalinas no ahondamos en sus características. El lector interesado en el tema puede consultar los libros especializados en Cristalografía.

Sistema cúbico. — Comprende a aquellos cristales que, como máximo, poseen los siguientes elementos de simetría: tres ejes cuaternarios (Figura 11 – 11e), cuatro ejes ternarios (Figura 11 – 11f), seis ejes binarios (Figura 11 – 11g) y nueve planos de simetría. De estos últimos, tres son normales a los ejes cuaternarios (Figura 11– 11e) y seis normales a los ejes binarios (Figura 11 – 11d). Existe además un centro de simetría (figura 11 – 11e). Pertenecen asimismo a este sistema otros cristales que, aunque careciendo de unos u otros de aquellos elementos, poseen siempre los cuatro ejes ternarios, (*cristales hemiédricos*)

Sistema tetragonal. — Comprende a aquellos cristales que tienen, como máximo, un eje cuaternario, cuatro binarios, cinco planos de simetría (uno normal al eje cuaternario y dos normales a los ejes binarios), un centro de simetría y, como mínimo, un eje cuaternario (fig. 11 – 12, b).

Sistema rómbico. — Comprende a los cristales que tienen, como máximo, tres ejes binarios, tres planos de simetría normales a éstos y un centro de simetría. Pueden faltar los tres planos, o dos ejes y el plano correspondiente (fig. 11 – 12, c).

Sistema hexagonal. — Comprende a los cristales que, como máximo, poseen un eje senario, seis binarios, siete planos de simetría (uno normal al eje senario y los otros seis normales a los ejes binarios) y un centro de simetría (fig. 11 – 12, d). Pueden faltar todos los elementos, menos el eje senario o ternario.

Sistema ortorrómbico. En los cristales de este sistema, las relaciones angulares son de 90 grados entre los 3 ejes, pero varía la longitud de cada eje individual. Si en el cristal hay dos ejes iguales, se lo incluye dentro del sistema tetragonal. (Fig. 11 – 11, h),

Sistema monoclinico. — Comprende a los cristales que poseen un eje binario, un plano de simetría normal a éste y un centro de simetría (fig. 11 – 12, e). Pueden faltar alternativamente, el plano o el eje.

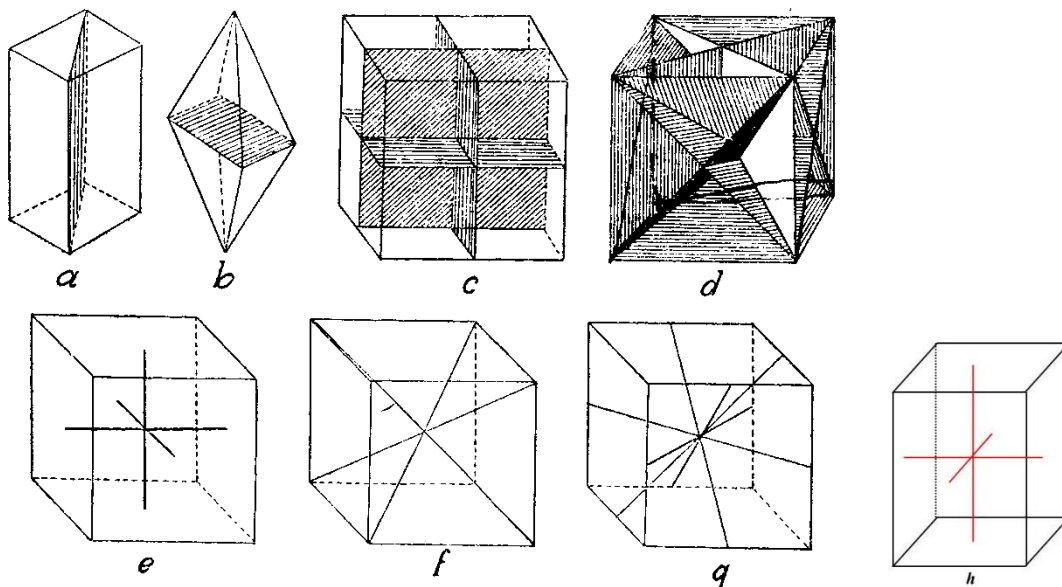


Figura 11 – 11

Sistema triclínico. — Comprende a los cristales que poseen únicamente un centro de simetría (fig. 12 – 11, *f*), que puede faltar.

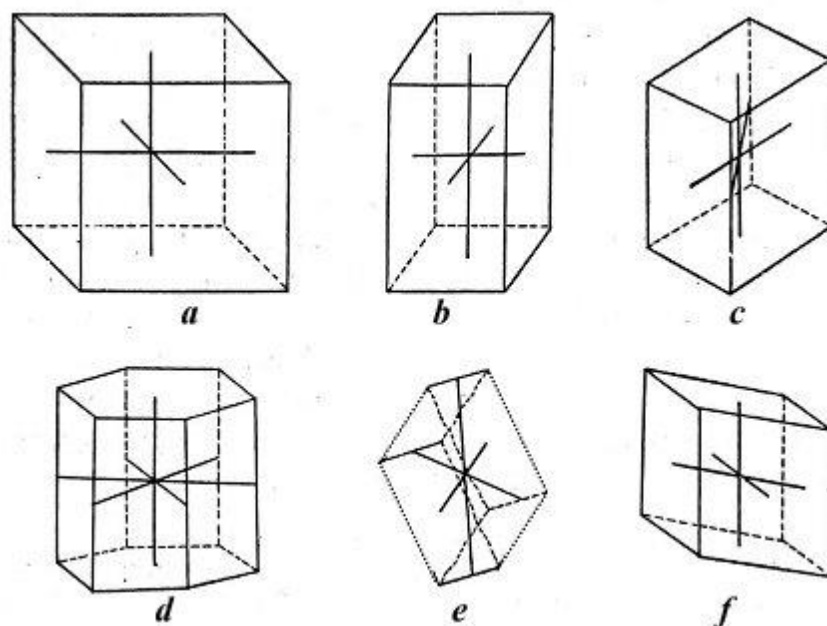


Figura 11 – 12

En el sistema cúbico (fig. 11 – 12, *a*), los ejes cristalográficos coinciden con los tres ejes de simetría cuaternarios: en el sistema tetragonal (fig. 11 – 12, *b*) uno de los ejes cristalográficos coincide con el único eje de simetría cuaternario y los dos restantes con ejes binarios; en el sistema rómbico (fig. 11 – 12, *c*) los ejes cristalográficos coinciden con los tres ejes de simetría binarios: en el sistema hexagonal (fig. 11 – 12, *d*) existen cuatro ejes cristalográficos; tres de ellos coinciden con ejes de simetría binarios y el cuarto con el eje senario; en el sistema monoclinico (fig. 11 – 12, *e*), uno de los ejes cristalográficos coincide con el único eje de simetría binario y los otros dos son paralelos a las dos aristas del cristal y están contenidos en sistema triclínico (fig. 11 – 12, *f*), donde no existen ejes de simetría, los ejes cristalográficos serán paralelos a las aristas que concurren a uno de los vértices del cristal y no formarán entre sí, ángulos rectos.

Cruz axial — Se designa con el nombre de *cruz axial* al conjunto de las relaciones angulares y de longitud que guardan entre sí los ejes cristalográficos. Por convención, se designa con la letra *c* al eje cristalográfico vertical, con *b* al eje transversal y con *a* al eje anteroposterior. El punto donde se intersectan los ejes cristalográficos se indica con la letra O. Las distancias que se corresponden con el primer cuadrante de un sistema de coordenadas cartesianas (hacia arriba y a la derecha y adelante de eje considerado) se consideran positivas y se toman como negativas las distancias medidas hacia abajo, a la izquierda y atrás. En la Figura 11 – 13 se representan dos sistemas de ejes cristalográficos con sus respectivas notaciones.

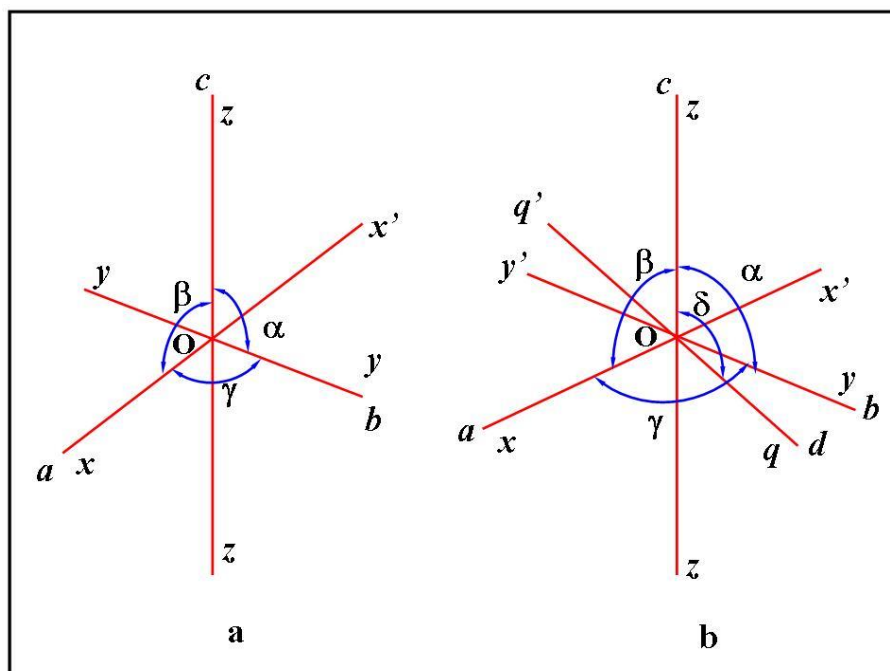


Figura 11 – 13

En cuanto a los ángulos, se designa con la letra α al ángulo formado por Oy (b) y Oz (c); con β al ángulo formado por Oz (c) y Ox (a) y con γ al ángulo formado por Ox (a) y Oy (b) (Fig. 11 – 13.a)

En el sistema hexagonal (Fig. 11 – 13 b), la cruz axial está integrada, por cuatro ejes cristalográficos, tres de los cuales se designan con las mismas letras antes señaladas, mientras el cuarto eje, horizontal, se designa con d . Las distancias medidas sobre Oq se consideran positivas mientras que las distancias medidas sobre Oq' se toman como negativas. El eje vertical se designa siempre con la letra c y el cuarto ángulo formado por Oz y Oq , se designa con δ .

Parámetros. — En Cristalografía se toma una cara, llamada *cara fundamental* o *parametral* como referencia para medir las distancias a que las demás caras cortan a los ejes cristalográficos. Esas distancias se llaman *parámetros*. Los parámetros estas representan así, las unidades con que se miden las intersecciones de todas las caras con los ejes de un cristal dado. La cara parametral se elige de la forma cristalina más frecuente entre aquellas cuyas caras cortan los tres ejes.

Sea ABC (Fig. 11 – 14) una cara elegida como fundamental en un cristal dado. Las distancias de sus intersecciones son, respectivamente, a , b y c . Estos valores representan los parámetros del cristal. La posición de cualquier otra cara está dada, igualmente, por sus intersecciones, las que se miden tomando como unidad dichos parámetros, cada uno sobre el eje correspondiente. Es natural que, para poder efectuar esta medición y dado que los parámetros tienen un valor relativo y no absoluto, hay que desplazar hipotéticamente la nueva cara hasta que una de sus intersecciones coincida por la correspondiente de la cara parametral. Ello proporciona una base de comparación. Los parámetros suelen designarse, como vimos, con las letras a , b , y c , o sea igual que los respectivos ejes cristalográficos (Fig. 11 – 14, c)

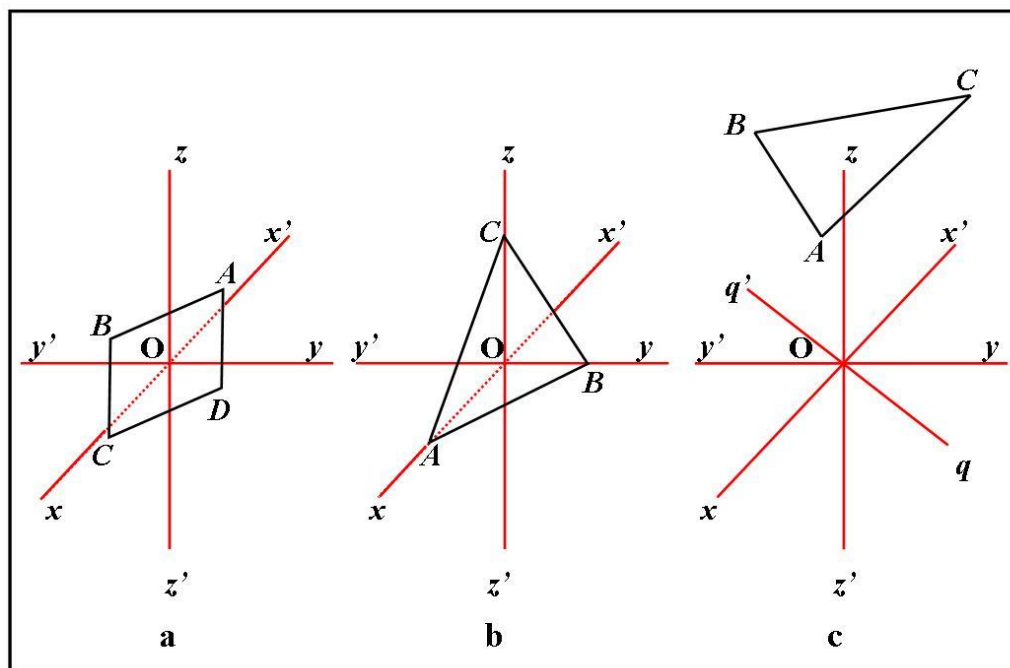
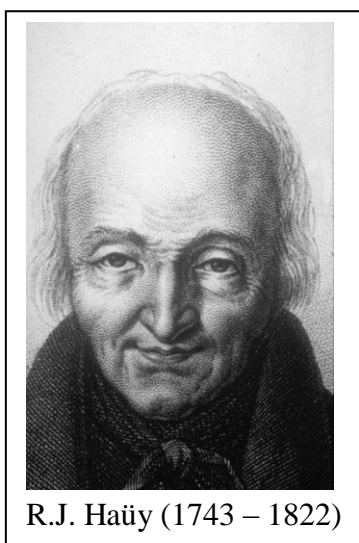


Figura 11 – 14

Cuando en un cristal dado se miden de esta manera las distancias de las intersecciones de varias caras, se comprueba que haciendo coincidir una de las intersecciones, las otras corresponden a distancias del centro iguales al doble, triple, cuádruple, etc., o a la mitad, a un tercio, a un cuarto, etc., de la distancia a la cara parametral. Todas las caras cortan al eje de la cara parametral a múltiplos o submúltiplos enteros. Para un cristal del sistema cúbico, (Figura 11 – 14, a) la cara parametral corta a los ejes OA, OB y OC, a la misma distancia. Supongamos que la cara parametral corta a los ejes a distancias OA, OB y OC. En un cristal del sistema tetragonal, solamente dos de las distancias a los ejes son iguales entre sí y para cristales de los sistemas rómbicos, monoclinico y triclinico las tres distancias son distintas.



Supongamos que una cara cualquiera A'B'C' corta a los tres ejes a las distancias OA', OB' y OC' y que dividiendo las distancias correspondientes a la cara parametral por las distancias de esa cara A'B'C' se obtiene, por ejemplo:

$$\frac{OA}{OA'} = 2; \frac{OB}{OB'} = \frac{1}{2}; \frac{OC}{OC'} = 1$$

Estos números (2, 1/2 y 1) son los *índices* de la cara A'B'C' y significan que la cara corta al eje *a* a la mitad de la distancia a la cara parametral, al eje *b* al doble y al *c* a la misma distancia. Estos números son siempre racionales y por ello se conoce esta relación como *ley de la racionalidad de los índices*. Ella fue enunciada por el abate René Just Haüy en 1784.

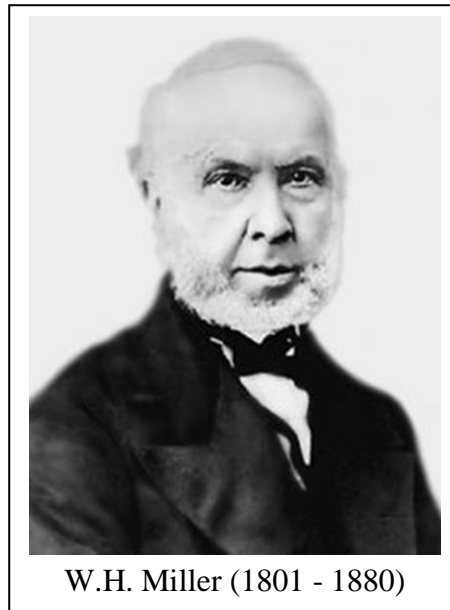
Multiplicando las tres igualdades por su mínimo común múltiplo, los índices anteriores quedan convertidos en 4,1 y 2, respectivamente. Para representar la posición de la cara se utiliza el símbolo siguiente, formado por los índices mencionados

4 1 2

que se lee *cuatro, uno, dos*. Ello significa, en palabras, que la cara, cuando corta al eje *b* a la misma distancia que la cara fundamental, intersecta al eje *a* a la cuarta parte y al eje *c* a la mitad de las distancias respectivas de esta cara.

Estos índices, que expresan *la recíproca de la distancia medida en unidades parametrales*, se denominan *índices de Miller*, pues fue el mineralogo inglés William Hallowes Miller quien difundió su uso.

Si un plano es paralelo a uno de los ejes, lo corta en el infinito, y su índice será cero. Si lo corta en la parte negativa, el índice será negativo, lo que se debe indicar con un guión sobre dicho índice. Si el plano pasa por el origen se el índice resultará de desplazarlo a una posición equivalente en la celda.



W.H. Miller (1801 - 1880)

En el caso de que se tengan planos de redes equivalentes, relacionadas por la simetría del sistema cristalino, se le llamara *Familia de Planos* y se encerrarán entre llaves $\{h, k, l\}$.

El símbolo de la cara fundamental es, obviamente, 111, ya que es la cara, unitaria. La cara 112, por ejemplo, es la que corta a los ejes *a* y *b* a la misma distancia que la cara parametral o unitaria, mientras que intersecta al eje vertical a la mitad del parámetro *c*. Es importante recordar que el decir que una cara tiene el símbolo 111, no significa necesariamente que intersecte a los ejes a distancias iguales entre sí; esto último ocurre solamente en el sistema cúbico, en que los tres parámetros son iguales. En el tetragonal, la cara 111 corta a los dos ejes horizontales a igual distancia y al tercero a una distancia mayor o menor, según sea el valor del parámetro correspondiente. En los sistemas rómbico, monoclinico y triclinico, la cara 111 corta a los ejes a distancias distintas entre sí, por ser los tres parámetros desiguales (sistemas trimétricos).

Una cara *kk_l* es una cara cualquiera que corta a los tres ejes (Figura 11 – 14, b); la cara *hk0* es una cara que corta a los dos primeros ejes y es paralela a *c* (Figura 11 – 14, a); *h0l*, en cambio, es paralela a *b* y *0kl* es paralela al eje *a*,

Debe tenerse en cuenta la diferencia entre *parámetros* e *índices de Miller*. Los parámetros no son unidades de valor absoluto sino relativo; ese valor se expresa mediante la relación entre los ejes:

$$a : b : c$$

en la que el segundo parámetro se toma siempre como igual a 1, para facilitar la comparación. En la calcita, por ejemplo, es: 1,011 : 1 : 3,458. Como se ve, la relación entre los parámetros es irracional,

aunque los índices, que se obtienen midiendo las distancias con los primeros, son racionales. Es importante no confundir el símbolo de una cara con la relación axial.

Las llamadas *condiciones parametrales* de las intersecciones, expresan la igualdad o desigualdad de las distancias de la cara fundamental, así como también las relaciones angulares de los ejes. Para los sistemas cristalográficos las condiciones parametrales son:

Sistema <i>cúbico</i>	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
" <i>tetragonal</i>	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
" <i>rómbico</i>	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
" <i>hexagonal</i>	$a = b = d \neq c; \alpha = \beta = \delta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
" <i>ortorrómbico</i>	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
" <i>monoclínico</i>	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$
" <i>triclínico</i>	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Zonas. — En un cristal se designa con el nombre de *zona* al conjunto de caras cuyas aristas son mutuamente paralelas. (fig. 11 – 15 *a, b, y c*). La línea que atraviesa el centro del cristal y es paralela a esas aristas se llama *eje de zona*. En la figura 11 – 15 *b*, puede verse que las caras *eafg* forman una zona por cuanto sus intersecciones (aristas) son paralelas entre sí.

Definición y concepto de formas cristalinas. — En Cristalografía se designa con el término *forma* al conjunto de caras iguales que tienen una posición análoga con respecto a los ejes y planos de simetría. Todas las caras de una forma tienen una posición análoga o correlativa respecto a los ejes cristalográficos; así que sus símbolos son equivalentes, pudiendo diferir solamente en el signo y el orden de sus índices. En el *octaedro* (fig. 11 – 15, *e*), por ejemplo, todas las caras cortan a todos los ejes a la misma distancia; luego, su símbolo general, o *símbolo de la forma*, es $\{111\}$. En un cubo, las seis caras cortan a la misma distancia a uno de los ejes y son paralelas a los otros dos; luego, esas seis caras constituyen una forma cuyo símbolo general es $\{100\}$.

Denominación de las formas. — La forma determinada por dos caras paralelas se llama *pinacoide*. La forma determinada por tres o más caras que se cortan en aristas paralelas se llama *prisma*. La forma determinada por tres o más caras que se cortan en aristas que concurren en un punto se llama *pirámide*. La forma determinada por dos caras que se cortan en una arista se llama *domo*. La forma resultante de dos pirámides opuestas por la base recibe el nombre de *dipirámide*. Otras formas son: tetraedro, cubo, trapezoedro, icosaedro, etc. En total, se distinguen 48 formas cristalinas.

Formas cristalinas y combinaciones. — En el cristal de la Figura 11 – 15, *c*, existen varias caras (*c*) cuyo símbolo general es $\{100\}$ y otras caras (*o*) cuyo símbolo general es $\{111\}$, Los cristales que, como éste, poseen caras de distintos símbolos, se llaman *combinaciones de formas*, en

contraposición al nombre de *formas simples* que reciben los que poseen caras de un solo símbolo. El de la figura 11 – 15, *d*, es una forma combinada constituida por un pinacoide (*pi*) y un prisma tetragonal (*pt*) cuyos respectivos símbolos generales son $\{001\}$ y $\{110\}$.

Formas simples cerradas y abiertas. — Las formas simples se clasifican en *cerradas* y *abiertas* según que las caras que las formen encierren completamente o no a una porción del espacio. Los prismas y los pinacoides son formas abiertas, salvo en el sistema cúbico, donde los pinacoides dan origen a una forma cerrada (cubo).

Formas holoédricas y meroédricas. — Para cada sistema cristalino existe un número mínimo de caras que, dispuestas en forma adecuada, hacen compatible la existencia en el cristal del máximo de los elementos de simetría que caracterizan al sistema a que pertenece dicho cristal. Por ejemplo, el octaedro (Figura 11 – 15, *e*) es una forma holoédrica del sistema cúbico por cuanto en él existen tres ejes de simetría cuaternarios (uniendo los vértices opuestos), cuatro ternarios (uniendo los centros de las caras opuestas), seis binarios (uniendo el centro de las aristas opuestas) y nueve planos de simetría, vale decir, que se hallan en él todos los elementos de simetría de dicho sistema.

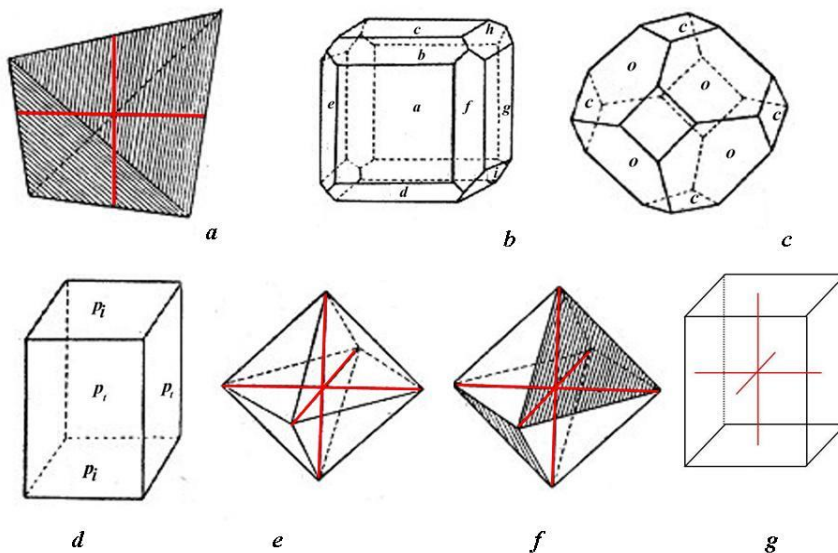


Figura 11 – 15

Si en la formación de un cristal, en vez de desarrollarse todas las caras del octaedro, sólo lo hacen en forma alternada la mitad de ellas (rayadas en la Figura 11 – 15, *f*), se obtiene un *tetraedro* (Figura 11 – 15, *a*), es decir, un sólido constituido por cuatro caras triangulares equiláteras. Un tetraedro tiene los siguientes elementos de simetría cuatro ejes binarios (uniendo los centros de las aristas opuestas), cuatro ejes ternarios (uniendo los vértices con los centros de las caras opuestas) y seis planos de simetría que no coinciden con los planos cristalográficos (planos *digonales*). obviamente, el tetraedro no posee ni la totalidad de las caras ni la totalidad de los elementos de simetría del octaedro.

Las formas que, como el tetraedro, poseen parte de los elementos de simetría que caracterizan a las formas holoédricas, como resultado de la disminución del número de caras, se denominan *formas meroédricas* (de *meros*, parte, y de *edros*, cara). Las formas meroédricas se dividen en *hemiédricas* y *tetartoédricas* según posean la mitad o la cuarta parte de las caras de las formas holoédricas.

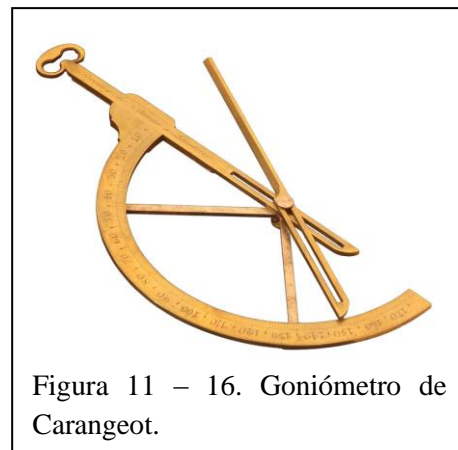


Figura 11 – 16. Goniómetro de Carangeot.

11 – 7. Las "herramientas" para el desarrollo de la Cristalografía.

En 1780, Jean Baptiste Romé del'Isle, le pidió a su ayudante Arnould Carangeot que le hiciese una réplica en arcilla de los cristales que poseía. La tarea no era fácil pero Carangeot, que era un excelente experimentador, pudo satisfacer el deseo de su jefe. Abocándose a esa tarea, Carangeot se dio cuenta que para una reproducción fidedigna de los cristales, era fundamental respetar los ángulos de las caras. Para ello, era necesario medirlos con precisión suficiente. Si bien el compás era útil para medir los ángulos de los cristales más grandes, no lo era para cristales pequeños. Ante esa dificultad, diseñó un aparato como el que esquematiza la Figura 11 – 16.

Fue usando el goniómetro de Arnould Carangeot que Romé de l'Isle reunió datos suficientes para poder afirmar en 1783 que la primera ley de la cristalografía de Steensen era válida para todos los cristales, no sólo los de cuarzo y hematita.

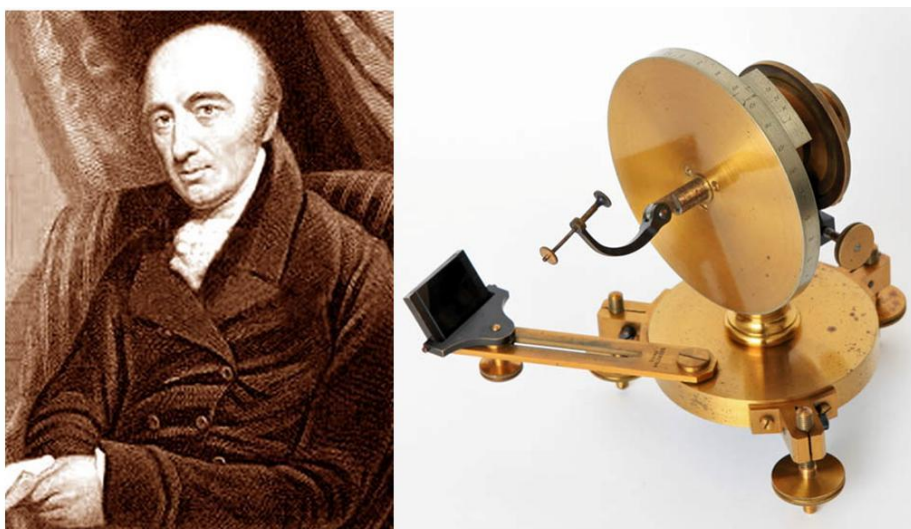


Figura 11 – 17, W.H. Wollaston (1776 – 1828) y su goniómetro.

En 1809, William Hyde Wollaston desarrolló un goniómetro óptico en el que se usaba la reflexión de la luz para establecer la posición de los planos de un cristal pertenecientes a una determinada zona cristalográfica. Para ello el cristal se montaba sobre un eje rotatorio horizontal. Este eje estaba conectado a una placa circular graduada. El cristal se ubicaba de modo que un eje de

la zona, — que formaba el límite entre dos caras adyacentes del cristal que pertenecían a la misma zona,— quedaba en posición paralela al eje respecto del cual rotaba el círculo graduado. Se ubicaba una fuente luminosa a una cierta distancia y se hacía rotar el círculo graduado hasta que las caras cuyo ángulo se quería medir, reflejaban la luz sobre el círculo graduado. El perfeccionamiento de estos goniómetros permitieron medir los ángulos que forman las caras adyacentes de un misma zona con una precisión de 1'.

En 1843 Eilhard Mitscherlich (1794 – 1863) desarrolló un goniómetro de alta precisión, con un círculo vertical un telescopio firmemente agarrado a la base del instrumento. Con los años se fueron introduciendo mejoras a este goniómetro.

En 1839, Jacques Babinet (1794 – 1872) introdujo un nuevo tipo de goniómetro equipado con dos telescopios, uno de ello que actuaba como colimador para la luz proveniente de la fuente y el otro conteniendo la referencia. Estos goniómetros podían usarse en cualquier dirección.

También se diseñaron goniómetros con círculos graduados horizontales.

Con el descubrimiento de von Laue sobre la difracción de rayos X por los cristales, los goniómetros fueron cayendo en desuso.

El goniómetro de dos círculos se mantuvo como un instrumento cristalográfico estándar, con mejoras menores, durante el siglo posterior. Sólo comenzó a ser reemplazado, en la década de 1970, por la aparición de difractómetros automatizados controlados por computadora.

11 – 8. Los experimentos de Von Laue

En 1912, Max Theodor Felix von Laue advirtió que las longitudes de onda en la banda de los rayos X, eran del mismo orden que el espaciado entre las partículas constituyentes de las redes cristalinas, que es de alrededor de $10^{-10}m$. Por eso, comenzó a investigar el empleo de cristales para difractar los rayos X, de manera que el retículo cristalino cumpliera el papel de una red de difracción tridimensional. Sus experimentos no sólo le permitieron establecer la naturaleza ondulatorio de los rayos X sino que, utilizando cristales de diversas sustancias, a partir de las imágenes bidimensionales que recogía en una placa fotográfica, podía proyectar cual sería la apariencia tridimensional de la red de difracción que había utilizado. De ese modo, los patrones de difracción de rayos X provocados por distintas sustancias cristalinas, permitió un considerable avance en el estudio de la Cristalografía.



M.T.F. von Laue (1878 – 1946)

11 – 9. La ecuación de Bragg

En 1912, William Lawrence Bragg observó que la incidencia de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencia constructiva si el ángulo de incidencia tiene determinados valores. Supuso que, al interactuar con los electrones más externos de las partículas que forman el cristal, la radiación no sólo es reemitida sino que provoca interferencias con los electrones de las partículas vecinas. Esas interferencias pueden ser positivas o negativas. Analizando los espectros de difracción William Lawrence Bragg encontró que la interferencia positiva se producía cuando se cumplía la relación

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

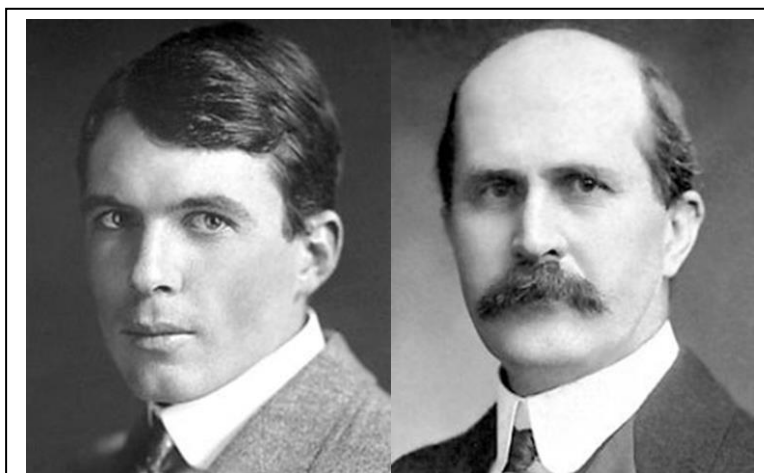
expresión en la que n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación X incidente, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ en ángulo que forma la radiación incidente y la superficie del cristal. Conociendo la frecuencia de la radiación X y el ángulo de incidencia sobre la superficie del cristal, podría estimarse la distancia, o un múltiplo de la misma, entre los planos del cristal, lo que era de enorme importancia para establecer las dimensiones de la celdilla elemental de una sustancia.

Bragg y su padre, William Henry, diseñaron un refractómetro de rayos X con el cual podían calcular las distancias entre los planos de las celdillas elementales de los cristales, los distintos ángulos que forman y otros parámetros, que con los perfeccionamientos posteriores permitieron establecer las estructuras de macromoléculas como las de proteínas. Fueron galardonados con el Premio Nóbel de Física 1915, siendo William Lawrence el científico más joven, tenía 25 años, en recibirlo.

11 – 10. Cristales iónicos, moleculares, covalentes y metálicos.

Gran parte de las propiedades de los cristales pueden ser explicadas a partir de sus estructuras y de las interacciones entre sus partículas. La disposición de las partículas en un cristal depende de sus tamaños relativos y de sus interacciones electrostáticas.

En un porcentaje importante de los cristales, sus partículas constituyentes son iones. Cationes y aniones se distribuyen espacialmente según sus cargas eléctricas y sus tamaños relativos. Si la relación entre los radios iónicos de los iones intervinientes no es demasiado grande



W.L.Bragg (1890 – 1971) W. H. Bragg (1862 – 1942)

y sus cargas eléctricas son iguales, esas sustancias suelen cristalizar en el sistema cúbico. Así, los radios iónicos del anión Cl^- y del catión K^+ son $1,81 \text{ \AA}$ y $1,33 \text{ \AA}$ y la estructura cristalina del cloruro de potasio es cúbica centrada en las caras. En cambio, si la relación entre los radios iónicos es muy grande y el número de cargas del anión es diferente a la del anión (o de los aniones, si son distintos) las sustancias tienden a cristalizar en los otros sistemas. Así el radio iónico del PO_4^{3-} es $2,38 \text{ \AA}$ y el del Na^+ es de $0,95 \text{ \AA}$ y el fosfato trisódico (anhidro) cristaliza en el sistema hexagonal.

Los compuestos iónicos no forman moléculas sino redes tridimensionales de elevado número de iones cuya apariencia macroscópica es la de cristales. La atracción que ejercen mutuamente cationes y aniones hacen que estén firmemente unidos. A partir de aquí podemos extraer algunas conclusiones:

Se requiere una energía elevada para separar a los iones del cristal. Esto hace que los compuestos iónicos, sean sólidos de alto punto de fusión y “no volátiles”. es decir, no se vaporizan.

Las múltiples atracciones entre iones de carga opuesta hacen que los cristales iónicos no puedan doblarse o estirarse en láminas o hilos como ocurre con los metales. Sin embargo, si se aplica un fuerza apropiada en determinada dirección del cristal, puede provocarse un desplazamiento que enfrente iones de la misma carga. Esto provocará una repulsión y la fuerza de repulsión hará que el cristal se fracture según ese plano. La Figura 11 – 18 esquematiza un corte en un cristal iónico al que se le aplica una fuerza suficiente como para enfrenar aniones entre sí y cationes entre si

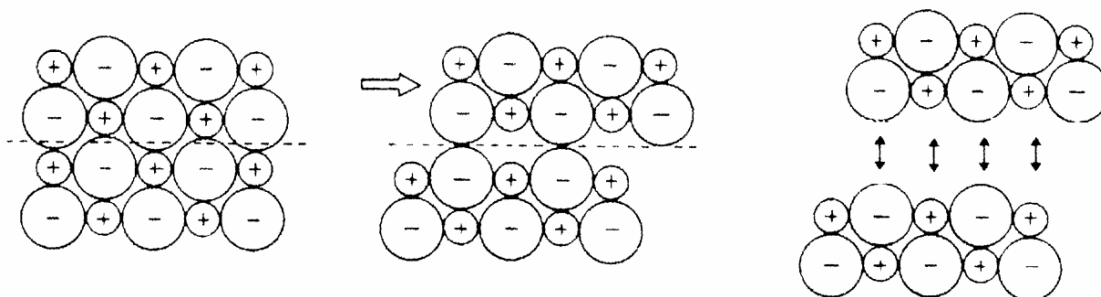


Figura 11 – 18. La fuerza aplicada en determinadas direcciones puede fracturar un cristal iónico.

Los planos según los cuales se puede fracturar un cristal dependen de su estructura cristalina y se llaman *planos de clivaje*.

Sabemos que una corriente eléctrica es un flujo de electrones. Por lo tanto, si se quisiera hacer circular corriente eléctrica a través de un cristal iónico, los electrones serían repelidos por todos los aniones presentes en el cristal. Esto dificulta sobremanera la circulación de corriente. Sobre esta base, podemos afirmar que los cristales iónicos son malos conductores de la electricidad.

Resumiendo

Los cristales iónicos son sólidos no volátiles.

Tienen altos puntos de fusión.

No son maleables ni dúctiles como los metales.

Se fracturan según planos definidos.

No son conductores de la electricidad.

Los cristales moleculares se forman por las distintas asociaciones moleculares, como la asociación dipolo dipolo (Figura 11 – 19, a) en la que la zona de alta concentración de carga eléctrica de cada molécula, interactúa con las zonas de baja concentración electrónica de las moléculas vecinas. En algunos casos, cuando la temperatura es lo suficientemente baja, las moléculas pueden adquirir momentos dipolares eléctricos transitorios. Si esas moléculas se aproximan lo suficiente, los electrones — que se encuentran en la parte externa del átomo — provocan una redistribución de los electrones de los átomos que enfrentan polarizándose mutuamente como esquematiza la Figura 11 – 19, b; la fuerza de atracción eléctrica puede ser lo bastante intensa como para que se produzcan uniones intermoleculares. Las fuerzas que provocan este tipo de asociaciones entre moléculas se denominan específicamente fuerzas de London o fuerzas de dispersión. En la mayoría de los casos se trata de fuerzas muy débiles, aunque van aumentando con el tamaño molecular porque los átomos grandes al tener más electrones se pueden deformar con mayor facilidad. Así, mientras que en el helio, si la presión es de 1 atm, este tipo de asociación molecular se produce por debajo de los 4,2 K, el yodo a temperatura ambiente se puede presentar en forma de cristales de color violeta formados por la unión por fuerzas de London de moléculas de I_2 .

Otra forma en la que se producen cristales moleculares es mediante la llamada "asociación molecular por puente de hidrógeno". Ciertas sustancias que contienen el elemento hidrógeno, como el agua, el fluoruro de hidrógeno, el amoníaco, tienen puntos de ebullición anormalmente altos en relación a sus pesos moleculares. Así por ejemplo el fluoruro de hidrógeno (masa molecular relativa = 20) tiene un punto de ebullición de 19, 5 °C mientras que el F_2 (masa molecular relativa = 38) tiene un punto de ebullición de –187 °C. Esto sugiere la existencia de atracciones intermoleculares más fuertes que en las asociaciones dipolo - dipolo. Este tipo particular de asociación se debe a que el átomo de hidrógeno tiene un solo electrón y que al aportarlo para formar un enlace covalente con un átomo de un elemento que atrae fuertemente a los electrones compartidos (N, O y F) deja expuesto su núcleo — que consta de un protón — a la atracción de átomos de moléculas vecinas. Los átomos de nitrógeno, oxígeno y flúor son, entre todos los elementos, los que atraen a los electrones compartidos con mayor intensidad. Así, en la molécula de agua, el átomo de oxígeno forma dos uniones covalentes polares con los dos átomos de hidrógeno. El oxígeno es un fuerte atractor de electrones, por lo que cada átomo de oxígeno atrae también a átomos de hidrógeno de moléculas de agua vecinas. (Figura 11 – 19, c). Estos átomos de hidrógeno, unidos a un átomo de oxígeno en una molécula pero atraídos por un átomo de oxígeno de una molécula vecina (líneas punteadas en el esquema de la figura) actúan como “puentes” entre dos moléculas de agua. Es por ello que este tipo de interacción entre moléculas se llama “asociación

molecular por puente de hidrógeno”. La influencia de este tipo asociación molecular en la que los átomos de hidrógeno están unidos a átomos de elementos muy electronegativos (O, N, F) se evidencia comparando los puntos de ebullición del agua con los de las sustancias en las que el hidrógeno está unido a otros elementos del grupo XVI. Así el H_2S ($M = 34$) tiene punto de ebullición $-61\text{ }^\circ\text{C}$, el H_2Se ($M = 83$) tiene punto de ebullición $-42\text{ }^\circ\text{C}$ y el H_2Te ($M = 129,5$) tiene punto de ebullición $-4\text{ }^\circ\text{C}$.

Dado que las fuerzas de London que mantienen la estructura cristalina de los cristales moleculares son relativamente débiles, difícilmente se encontrarán este tipo de cristales con temperaturas superiores a los $100\text{ }^\circ\text{C}$.

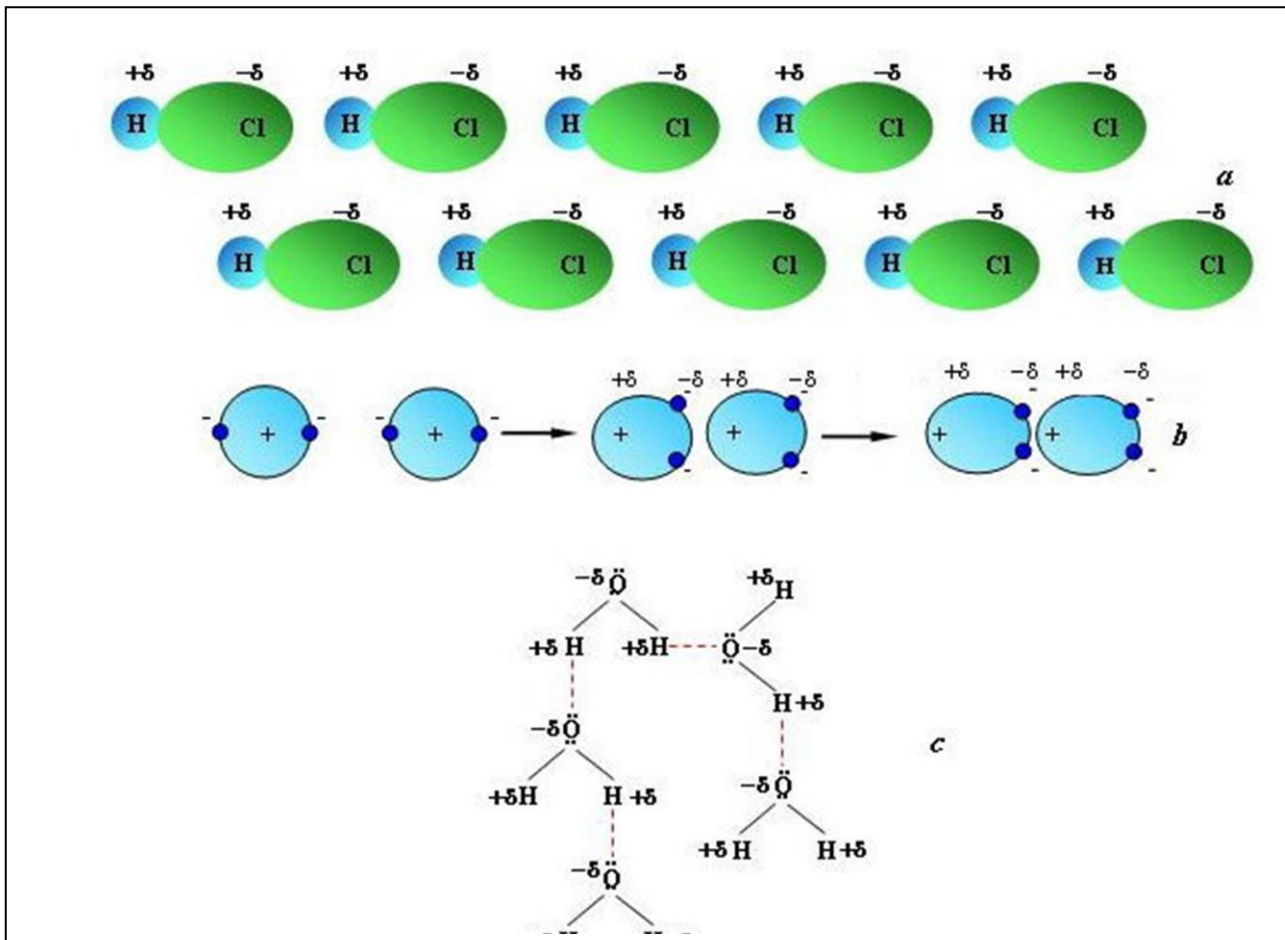


Figura 11 – 19. Distintos tipos de asociaciones en los cristales moleculares.

A diferencia de los cristales moleculares, los cristales covalentes se caracterizan por ser redes de átomos unidos por enlaces covalentes. Estas redes pueden ser tridimensionales, bidimensionales (láminas) o monodimensionales (cadenas), aunque sólo las primeras componen sólidos puramente covalentes.

En el grafito, los átomos de carbono forman un sistema de anillos hexagonales condensados, en los que hay un átomo de carbono en cada vértice, dando lugar así a láminas paralelas entre si. Los enlaces químicos entre los átomos de carbono en cada lámina son covalentes, en los que cada átomo aporta un orbital híbrido sp^2 . La interacción entre las láminas se debe a fuerzas de van der Waals que, a una temperatura dada, y manteniendo constantes las condiciones exteriores, conservan una

distancia de equilibrio entre ellas. Dependiendo del apilamiento de las láminas existen dos formas alotrópicas diferentes: el grafito hexagonal, que es la forma termodinámicamente estable en la que la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB; (Figura 11 – 20, a) y el grafito romboédrico, (Figura 11 – 20, b) que es una forma termodinámicamente inestable, y mucho menos abundante, con una secuencia de apilamiento ABCABC.

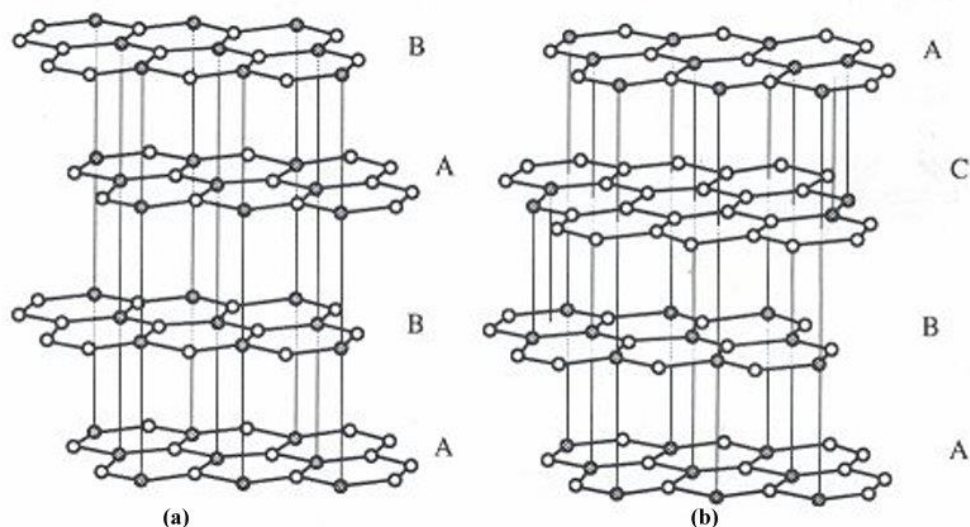


Figura 11 – 20. Estructuras del grafito.

A diferencia del grafito, en el diamante la red es tridimensional, (Figura 11 – 21), la estructura cristalina es cúbica centrada en las caras. Las uniones covalentes formadas por orbitales sp^3 e confieren al cristal su elevada dureza.

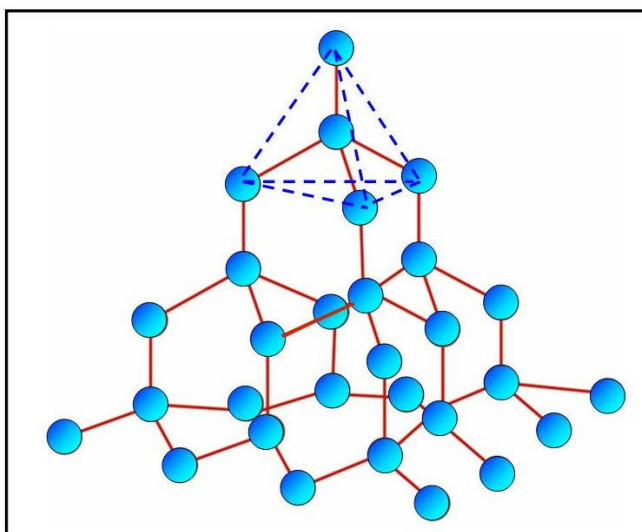


Figura 11 – 21. La red del diamante

Otros cristales covalentes con estructura similar a la del diamante son los de silicio, germanio y estaño.

Los fullerenos constituyen un conjunto de variedades alotrópicas del carbono en las que hay un gran número de átomos de carbono enlazados covalentemente a partir de orbitales híbridos sp^3 formando estructuras que semejan a una esfera, a un elipsoide, a un tubo o a un anillo. De manera parecida al grafito forman láminas conteniendo anillos hexagonales enlazados pero entre los cuales se intercambian anillos de cinco átomos que forman los vértices de un pentaedro regular. Los fullerenos de estructura esférica están formados por 20 a 500 átomos. El más conocido es el de 60 átomos, que presenta 12 disposiciones de pentágonos y 20 de hexágonos y, por su similitud con los "gajos" de una pelota de fútbol se lo llama *futboleno*. A este tipo de estructuras, también se los suele designar como *buckybolas*



Figura 11 – 22. Buckybolas (macromoléculas esféricas formadas por 32 - 500 átomos de carbono)

El más pequeño de los fullerenos es el de 20 átomos de carbono cuya estructura carece de uniones formando hexágonos sino que esos átomos forman por doce pentágonos.

En algunos fullerenos, la estructura de la macromolécula no es esférica. Así el de 70 átomos forma 12 pentágonos como en el futboleno, pero forma 25 hexágonos por lo que semeja una elipsoide de revolución.

Los nanotubos de carbono, descubiertos en 1991, también son macromoléculas formadas únicamente por carbono cuya estructura básica puede considerarse como un plano de grafito enrollado en forma de cilindro. (Figura 11 – 23). En ellos cada átomo de carbono está unido a otros tres y todos ellos orientados hacia los vértices de un hexágono regular o de un pentágono regular. La relación entre la longitud y diámetro es superior a 10.000.000.

Los nanotubos de carbono usualmente rematan en uno o dos hemisferios del tipo de las *buckybolas*. Las uniones químicas entre los átomos de carbono son también covalentes formadas a partir de orbitales híbridos sp^3 ; es decir, son del mismo tipo que las que se encuentran en el grafito, aunque los enlaces son más fuertes, y muchísimo más fuertes que los enlaces entre los átomos de carbono del diamante. Esto le comunica a las moléculas una fortaleza notable, al tiempo que la forma tubular le confiere flexibilidad. Las moléculas de nanotubos se agrupan formando "cuerdas". Bajo la acción de altas presiones, los nanotubos pueden fusionarse dando moléculas lineales de gran longitud y extremada resistencia.



Figura 11 – 23. Nanotubos de carbono

Hay cristales covalentes formados por dos elementos. La condición es que esos elementos no difieran mucho en sus electronegatividades ya que, si no, serían cristales iónicos. Se conocen dos tipos estructurales diferentes de este tipo de cristales covalentes. Uno de ellos, se suele ejemplificar con la *esfalerita*, una variedad polimórfica del sulfuro de cinc. Para presentar esta estructura, los átomos de cada elemento se enlazan mediante orbitales híbridos sp^3 como en el caso de los átomos de carbono en el diamante. La estructura espacial de este tipo de cristal covalente se muestra en la Figura 11 – 24.

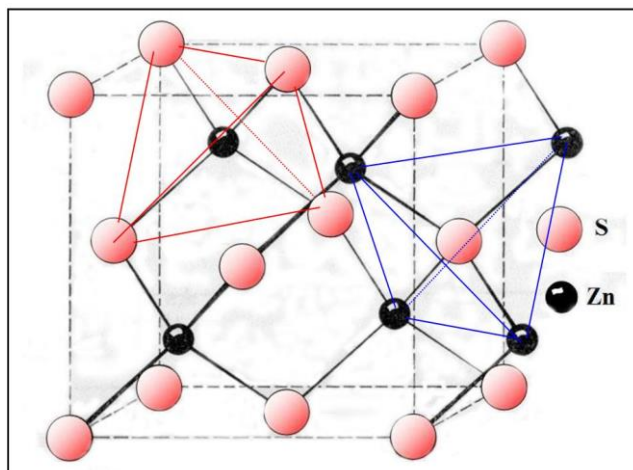


Figura 11 – 24. Estructura cristalina de la esfalerita

La simetría del cristal es cúbica centrada en las caras, sin embargo, se puede apreciar como las uniones forman estructuras tetraédricas dentro del cristal. Efectivamente, los átomos de cada elemento, forman cuatro orbitales híbridos (sp^3) dirigidos hacia los vértices de un tetraedro con el núcleo en el centro.

Otra forma polimórfica del ZnS que forma cristales covalente es la *wurtzita*, pero a diferencia de la esfalerita sus cristales corresponden al sistema hexagonal donde los átomos de cinc y de azufre está coordinados de forma tetraédrica.

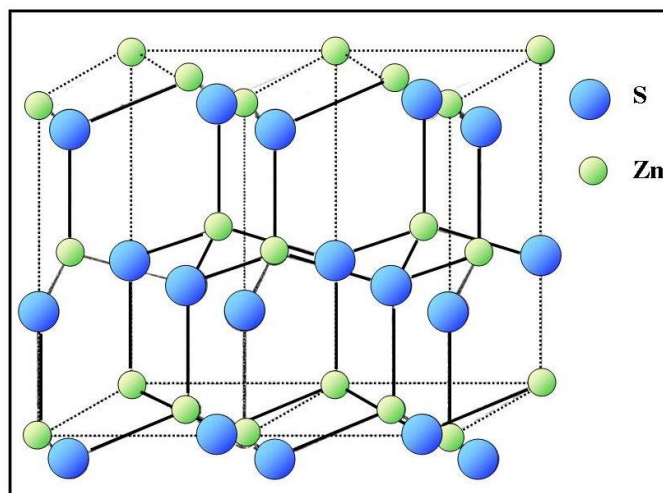
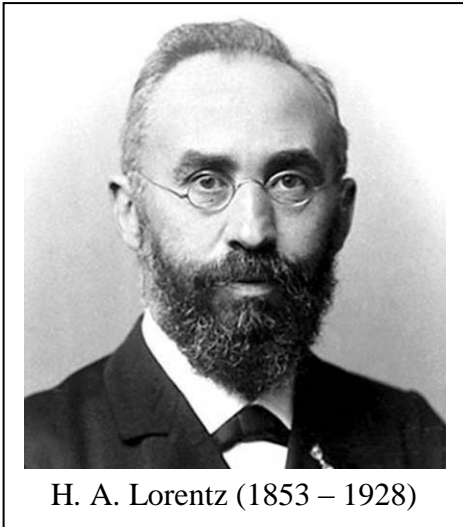


Figura 11 – 25. Estructura cristalina de la wurtzita

11 – 11. Los cristales metálicos



H. A. Lorentz (1853 – 1928)

Con excepción del mercurio, en condiciones ambientales las sustancias simples metálicas se encuentran en estado sólido y, en mayor o menor proporción, tienen ciertas propiedades comunes, alta conductividad térmica y eléctrica, brillo característico, ductilidad y maleabilidad, etc.

En la Clasificación Periódica, el carácter metálico de los elementos, en forma general, aumenta con el número atómico a lo largo de un grupo y disminuye a lo largo de un período.

Al igual que los cristales de otras sustancias simples, los cristales metálicos, con excepción de los que cristalizan en el sistema cúbico, presentan anisotropía² para ciertas propiedades.

En 1916, Hendrik Antoon Lorentz³ propuso una teoría sobre los metales que explicaba, al menos cualitativamente, algunas de sus propiedades características y que fue la base para el posterior tratamiento mecánico-cuántico de la unión metálica.

Lorentz concibió a un cristal metálico como un ordenamiento de esferas rígidas (los cationes metálicos), con electrones libres moviéndose en los intersticios.⁴ Mediante esta teoría los electrones libres tendrían una relativa facilidad para desplazarse en un campo eléctrico, lo que daría una explicación simple de su conductividad eléctrica, actuarían como agentes de transferencia de energía térmica, lo que explicaría sus propiedades térmicas, actuarían amortiguando la repulsión eléctrica de los cationes, lo que explicaría su ductilidad, etc.

Una característica común a muchos metales, incluyendo a los alcalinos, es que muestran un pequeño paramagnetismo que es independiente de la temperatura. En 1927, Wolfgang Pauli⁵ propuso una explicación para esta característica y ese trabajo inició el desarrollo de la teoría electrónica moderna de los metales. El concepto fundamental es que en un metal existe una serie continua o parcialmente continua de niveles de energía para los electrones "libres". En el cero absoluto los electrones (en número N) se aparearían ocupando los $N/2$ niveles más estables

² Recordemos que un sistema homogéneo se dice *anisótropo* para cierta propiedad si los valores específicos que se obtienen de su medición varían con la dirección en la que dicha propiedad se mide. El caso más común de anisotropía es el de la variación de la velocidad de la luz que lo atraviesa, la que viene indicada por el *índice de refracción*. En un cristal anisótropo para la velocidad de la luz, el índice de refracción toma valores diferentes para algunas de sus caras. Pero hay cristales que presentan anisotropía respecto de otras propiedades. por ejemplo, la resistencia a la compresión, la conductividad eléctrica, dilatación térmica, coeficiente de elasticidad, etc.

³ **H. A. Lorentz**, *The Theory of Electrons*, Teubner, Leipzig, 1916.

⁴ El empaquetamiento de los átomos metálicos como esferas rígidas ya había sido propuesto por William Barlow, *Nature* 29, 186, 205, 404 (1883); *Z. Krist.* 23, 1 (1894); 29, 433 (1898) y por William Thomson, Lord Kelvin of Largs en 1889. *Proc. Roy. Soc. Edinburgh* 16, 693 (1889).

⁵ **W. Pauli (h.)**, *Z. Physik* 41, 81 (1927).

siguiendo el principio de exclusión de Pauli. Al estar apareados con sus espines opuestos, sus momentos angulares de espín impedirían la orientación en un campo magnético externo. A temperaturas más altas, muchos pares de electrones se separan, ya que la energía térmica absorbida por cada electrón lo puede excitar a un nivel energético diferente. Como consecuencia de la separación, los momentos de spin de electrones no apareados contribuyen a la susceptibilidad paramagnética del metal. El número de electrones no apareados crece con el aumento de la temperatura, la susceptibilidad paramagnética disminuye con el aumento de la temperatura⁶. El tratamiento cuantitativo de estos dos factores lleva a la conclusión que la susceptibilidad paramagnética es aproximadamente independiente de la temperatura y del orden de magnitud encontrado experimentalmente.

A fines de la década de 1920 Arnold Sommerfeld y otros investigadores⁷ desarrollaron las propiedades de la unión metálica sobre la base de la Mecánica Cuántica cuya discusión queda fuera del alcance de estas notas ya que corresponde a un curso superior de esa especialidad, mientras que nosotros sólo daremos las generalidades de esa teoría y algunas de sus aplicaciones a la Química. Por ello, consideraremos las estructuras de los metales a partir de la Cristalografía y, en algunos casos, haremos una referencia a la relación entre estructura y propiedades químicas.

Además de las distintas formas cristalinas que pueden adoptar las sustancias simples consideradas metales, hay una enorme variedad de sustancias formadas por dos o más metales, las que muchas veces presentan más de una estructura cristalina. En estas sustancias intermetálicas es muy difícil establecer sus índices de oxidación con que intervienen los elementos metálicos. Así, por ejemplo, Linus Pauling razonaba que “se conocen sustancias intermetálicas formadas por potasio y mercurio, cuyas fórmulas mínimas son: KHg_5 , KHg_3 ; KHg_2 y KHg y KHg_{13} . Como el átomo de potasio tiene un sólo electrón de valencia, uno tendería a asignarle valencia 1 al mercurio en la sustancia KHg . Esto no llevaría a asignarle al mercurio valencia $1/13$ en la sustancia KHg_{13} , valencia $1/5$ en la sustancia KHg_5 , valencia $1/3$, en la sustancia KHg_3 y valencia $1/2$ en la sustancia KHg_2 ”. Suena raro ¿No? Si bien en muchos textos se pueden encontrar referencias a valencias fraccionarias muchas veces se recurre a explicar la estructura de un cristal intermetálico mediante el *número de coordinación*⁸ (antes llamado *ligancia*).

Uno de los parámetros que se utilizan para correlación entre la estructura cristalina y las propiedades de los metales fue propuesto por Linus Pauling a fines de la década de 1940⁹, quien

⁶ Ya en 1895, Pierre Curie había demostrado que la susceptibilidad paramagnética molar disminuye con la temperatura absoluta según $\chi_{\text{molar}} = C_{\text{molar}}/T + D$, donde C_{molar} es la llamada *constante molar de Curie* y D representa la contribución diamagnética (su valor es negativo).

⁷ A. Sommerfeld, W. V. Houston y C. Eckart, *Z. Physik* 47, 1 (1928) J. Frenkel, *ibíd.* 819; W. V. Houston, *ibíd.* 48, 449 (1928) ; F. Bloch, *ibíd.* 52, 555 (1928) ; etc. Para resúmenes de discusiones y más referencias véase , Sommerfeld y N. H. Frank, *Rev. Modern Phys.* 3, 1 (1931.); J. C. Slater, *Rev Modern Phys*, 6, 209 (1934) ; N. F. Mott y H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Clarendon Press, Oxford, 1936; A. H. Wilson *The Theory of Metals*, Cambridge University Press, 1936; H. Frölich, *Elektrontheorie del Metalle*, J. Springer, Berlin 1936.

⁸ Recordemos que número de coordinaciones el número de partículas (átomos, iones o moléculas) vinculadas a un átomo o ion central, mediante un enlace químico, en un complejo de coordinación o en un cristal. Usualmente el número de coordinación suele variar desde 2 hasta 12, siendo 6 el más común.

⁹ L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 542 – 553; *Proc. Roy. Soc.* 196A, (1949), 343 – 362.

postuló que los enlaces metálicos son esencialmente enlaces covalentes resonantes entre las posiciones interatómicas existentes. A partir de los valores de las distancias C—C en uniones covalentes no resonantes de compuestos orgánicos, Pauling mostró que la relación entre el radio atómico y el "orden de enlace" (n) se obtiene mediante la ecuación

$$r_1 - r(n) = 0,353 \log_{10} n \quad (11 - 1)$$

En esta expresión (r_1) representa el radio característico de un enlace covalente simple y $r(n)$ el de un enlace de orden n (doble, triple, etc.) El *orden de enlace* es el número de pares de electrones compartidos en el enlace covalente. El número que da el orden de un enlace, puede ser un número entero o fraccionario. En algunos casos la regla dada por la (11 - 1) no se cumple. Por ejemplo, en el caso del benceno la distancia C — C, el valor experimental es 0,028 % menor que el que resulta de aplicar la (11 - 1) Pauling justificó esa discrepancia aduciendo que la disminución de las distancias interatómicas se debe al efecto estabilizador de la resonancia, lo que hace disminuir las distancias interatómicas. Por ello, redefinió el orden n asignando a cada enlace, un valor que representa no solo el número de electrones compartidos como el de la resonancia. De esta manera propuso la siguiente relación:

$$n = v/N$$

En esta expresión v es lo que Pauling llamó *valencia metálica* expresión que representa el número de enlaces covalentes resonantes simples. N es el número de átomos vecinos al átomo en consideración que se encuentran en su esfera de coordinación de radio $r(n)$. Como la (11 - 1) no se cumplía estrictamente, Pauling introdujo una corrección a la constante de esa ecuación que toma en cuenta el efecto de resonancia, por lo que

$$r(n) = r(1) - 0,300 \log_{10} n \quad (11 - 2)$$

y, expresando esa relación en términos de distancias interatómicas (D), la (11 - 2) toma la forma

$$D(n) = D(1) - 0,600 \log_{10} n^{10} \quad (11 - 3)$$

La constante $D(1)$ representa la longitud de un enlace covalente simple, para el cual $n = 1$ y, utilizando los valores experimentales de los números de coordinación de las formas estables de la mayoría de los elementos metálicos en los que el número de coordinación es 8 ó 12, estableció los valores de la valencia metálica v , los que pueden ser números enteros o no. Las valencias metálicas del itrio, circonio y niobio son 4, 5 y 6. Las del titanio, vanadio y cromo son 4, 5 y 6, respectivamente. Las del manganeso, hierro y cobalto son 7, 8 y 9, respectivamente. Obsérvese que las valencias metálicas del titanio, vanadio y cromo, coinciden con los números de oxidación máximos de esos elementos, +4; +5 y +6, no ocurre lo mismo con el hierro. Entre las valencias metálicas que no son números enteros, podemos mencionar que la del molibdeno es 5,78, la de la

¹⁰ A esta relación Pauling la llamó Bond length – bond number relation, (BLBNR).

plata es 5,44, la del cobre 5,5, la del cinc 4,5, la del galio 3,5, etc. Las valencias metálicas de una aleación dependen de los electrones d , s y p de cada elemento que interviene y de la composición.¹¹

William Barlow fue el primero en proponer el modelo en el que los átomos de los metales formaban empaquetamientos como esferas rígidas con estructura hexagonal o cúbica¹². Por supuesto, en esa época se suponía que los átomos eran indivisibles y no se conocía la existencia de electrones, por lo que las estructuras propuestas estaban basadas sobre las observaciones cristalográficas. De la observación empírica, Barlow concluyó que cuando los átomos metálicos forman el empaquetamiento más compacto cada esfera está en contacto con otras seis, como se representa en la figura (11 – 26). Al superponer una segunda capa análoga a la primera su posición más estable es aquella en que cada esfera esté en contacto con otras tres de cada capa adyacente inferior en la figura (11 – 27). Pero hay dos formas de lograr que cada esfera contacte con tres de una capa adyacente: que cada esfera se superponga exactamente con una de la capa adyacente o que cada una ocupe el hueco que forman tres esferas contiguas en la capa adyacente.

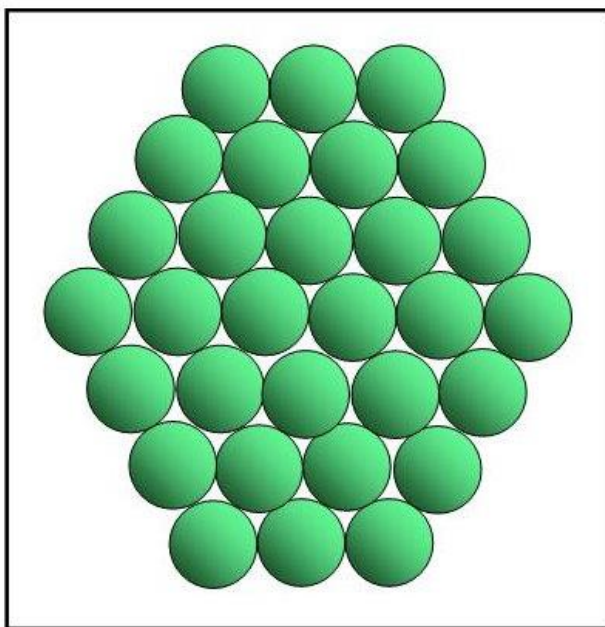


Figura 11 – 26. Ordenamiento de esferas en una capa con empaquetamiento más compacto

¹¹ Para mayores detalles de las valencias metálicas propuestas por Pauling. ver: Barclay Kamb, Linda Pauling Kamb, Peter Jeffres Pauling, Alexander Kamb y Linus Pauling Jr. (editores), (2001): *Linus Pauling selected scientific papers*, Volume I, Physical Sciences, en World Scientific Series in 20th Century, Vol. 10, World Scientific Publishing Co. Singapore. pp. 343 – 408.

¹² W. Barlow, *Nature* 29, 186, 205, 404 (1883).

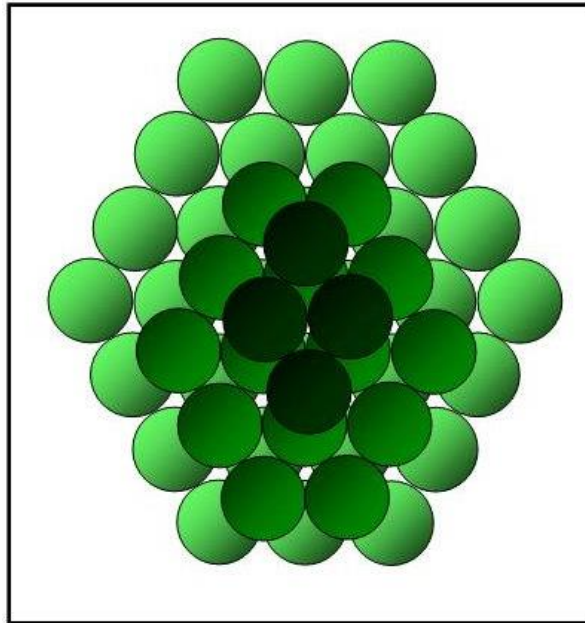


Figura 11 – 27. Una forma posible de ordenamiento de esferas en el empaquetamiento hexagonal más compacto.

En la figura 11 – 28 se muestra el ordenamiento por capas en el empaquetamiento hexagonal más compacto y una vista desde arriba.

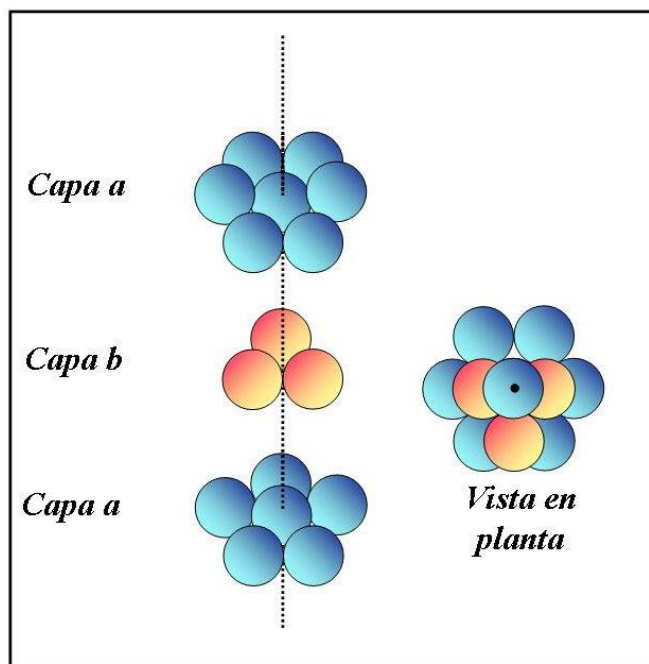


Figura 11 – 28. Ordenamiento por capas en el empaquetamiento hexagonal más compacto.

En la figura 11 – 29 se muestra el ordenamiento por capas en el empaquetamiento cúbico más compacto y una vista desde arriba.

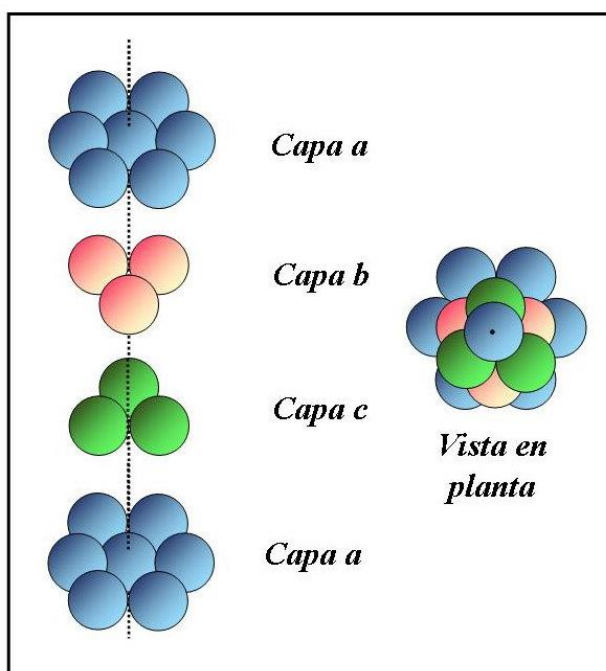


Figura 11 – 29. Ordenamiento por capas en el empaquetamiento cúbico más compacto

De las figuras 11 – 28 y 11 – 29, se observa que para un mismo metal la distancia entre dos capas iguales es mayor en el empaquetamiento cúbico más compacto que en el empaquetamiento hexagonal más compacto. Dado que el tamaño de las esferas es el mismo, la estructura cristalina de cada empaquetamiento será diferente.

La estructura con simetría hexagonal, se representa en la figura 11 – 30 y se la llama *empaquetamiento hexagonal más compacto*.

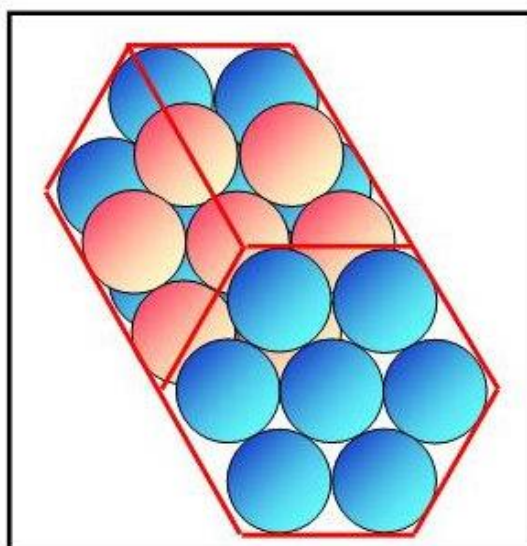


figura 11 – 30. Empaquetamiento hexagonal más compacto.

La segunda estructura llamada *empaquetamiento cúbico más compacto*, se representa en la figura 11 – 31.

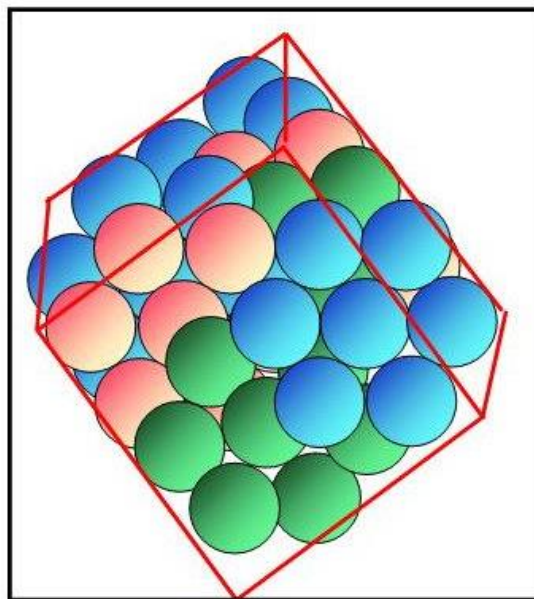


Figura 11 – 31. Empaquetamiento cúbico más compacto.

En cada una de las estructuras resultante del empaquetamiento más compacto cada esfera está en contacto con otras doce, un hexágono de seis en el mismo plano y dos triángulos de tres, uno arriba y otro abajo. En el empaquetamiento hexagonal más compacto el triángulo superior, tiene la misma orientación que el inferior, y en el cúbico ha rotado 180° .

En aquellos cristales cuyas partículas últimas se pueden considerar como esferas — o, aproximadamente esféricas, que se atraen mutuamente por fuerzas de van der Waals, — puede esperarse que las estructuras con empaquetamiento más compacto sean los más estables. Cuando los gases nobles solidifican, cristalizan en el empaquetamiento cúbico. También se ha encontrado que en muchos cristales las partículas constituyentes rotan con bastante libertad.

Son 46 las sustancias simples con características metálicas que cristalizan con empaquetamiento cúbico o hexagonal más compacto o con ambos. En ellas casi todas las que siguen un empaquetamiento hexagonal tienen una relación entre los ejes cristalográficos c y a muy próxima al valor teórico $2\sqrt{2}\sqrt{3} = 1,633$. Las excepciones son el cinc y el cadmio cuyas relaciones c/a son 1,856 y 1,886, respectivamente. Al ser mayor esta relación que el valor normal, las distancias interatómicas de los átomos que están en un mismo plano — el llamado *plano basal* — son bastante menores que las que hay con los átomos del plano superior y del plano inferior. Para el cinc las distancias interatómicas en el mismo plano son $2,660 \text{ \AA}$ y las distancias entre átomos de planos adyacentes es $2,907 \text{ \AA}$ y para el cadmio, esas distancias son $2,973$ y $3,287 \text{ \AA}$. Al ser menores las distancias entre átomos de un mismo plano que las distancias entre planos adyacentes, las uniones interatómicas en planos basales son más fuertes que entre planos adyacente. Esto explica la anisotropía respecto del clivaje basal de estas sustancias, de la dilatación térmica, de resistividad eléctrica y de otras propiedades.

El mercurio que cristaliza con empaquetamiento cúbico más compacto tiene también una relación c/a que difiere del valor normal. La distancia interatómica en las capas hexagonales es $3,463 \text{ \AA}$ mientras que entre capas vecinas es $2,999 \text{ \AA}$. Por lo tanto las uniones entre átomos de capas

vecinas son más fuertes que entre átomos de la misma capa. Esto explica las distintas anisotropías que exhibe el mercurio.

En su fase más estable, el galio cristaliza en el sistema ortorrómbico ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) con 8 átomos en su celda unitaria en la que cada átomo tiene otro a $2,44 \text{ \AA}$ y los otros seis a $2,83 \text{ \AA}$.

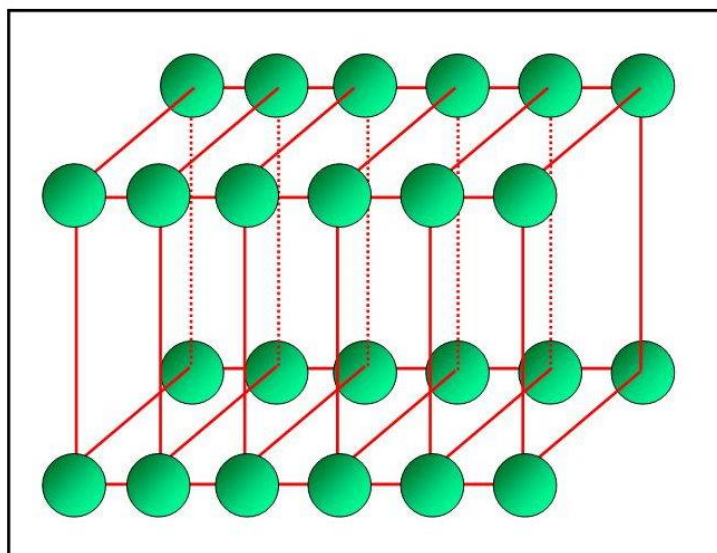


Figura 11 – 32. Estructura cristalina del galio

El indio tiene una estructura tetragonal ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) que puede considerarse como un empaquetamiento cúbico más compacto que se estirado a lo largo de un eje. Cada átomo tiene cuatro átomos vecinos a $3,242 \text{ \AA}$ y ocho átomos a $3,370 \text{ \AA}$.

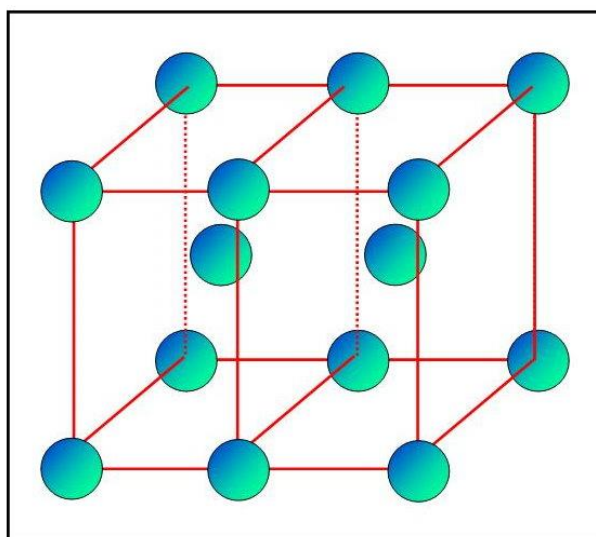


Figura 11 – 33. Estructura cristalina del indio.

La forma β del estaño cristaliza también en el sistema tetragonal mientras que la forma α presenta un empaquetamiento cúbico más compacto. En cambio, el antimonio cristaliza en el sistema romboédrico.

El manganeso cristaliza en tres modificaciones, α , β y γ . De estas tres, el manganeso gamma tiene una estructura tetragonal que al igual que el indio puede considerarse como una pequeña distorsión del empaquetamiento cúbico más compacto para distancias interatómicas en los planos basales de 1,306 Å.

11 – 12. Estructuras cristalinas de algunos compuestos que contienen al menos un elemento metálico.

Algunas sustancias compuestas formadas por y otro, u otros, elementos — metálicos o no— presentan cristales en los que se cumple la ecuación 11 – 3. Así la cementita, Fe_3C , — un compuesto importante que interviene en los procesos siderúrgicos,— presenta cristales ortorrómbicos que se asemejan a esferas en un empaquetamiento "casi" más compacto. A partir de la estructura tetraédrica del carbono, de sus distancias interatómicas y de las distancias interatómicas del hierro, se ha calculado que la distancia Fe—C debería ser 2,01Å y los resultados experimentales muestran que esa distancia es 2,04 Å. La celdilla elemental cuenta con 12 átomos de hierro y 4 de carbono, formando una estructura ortorrómbica

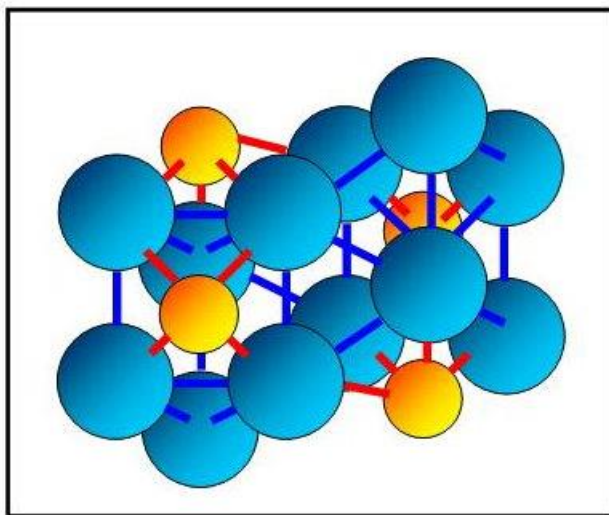


Figura 11 34. Estructura cristalina de la cementita.

Una estructura que se repite en muchos minerales naturales es la del arseniuro de níquel (Figura 11 – 35). Esta estructura cristalina se observa también en otros arseniuros, como el de cobalto y níquel y en otros compuestos como el antimonuro de paladio y níquel, el de bismuto y níquel, varios bismuturos de metales de transición, el seleniuro de cobalto, el telururo de níquel, el sulfuro de hierro (II), el estannuro de cobre (II).

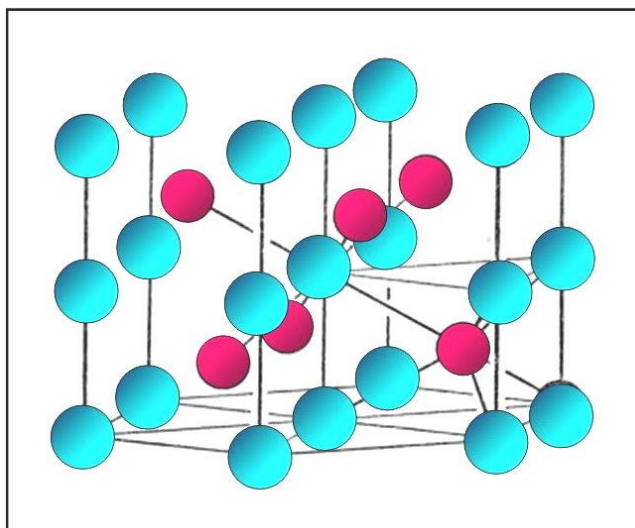


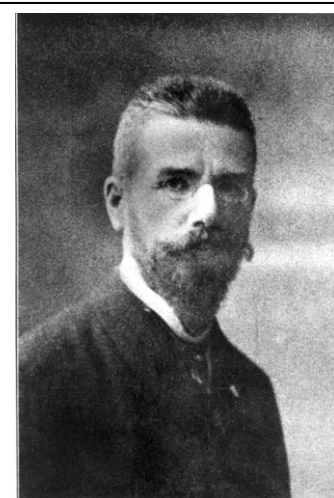
Figura 11 – 35. Estructura cristalina del arseniuro de níquel

En estos cristales, los aniones se ubican en un empaquetamiento hexagonal compacto con todos los huecos octaédricos ocupados por cationes

Así como se conocen compuestos intermetálicos cuyas estructuras cristalinas pueden considerarse como derivadas de un empaquetamiento hexagonal más compacto, se conoce una gran variedad de compuestos intermetálicos cuyas estructuras están basadas sobre el empaquetamiento cúbico más compacto. Entre ellos podemos mencionar: AuCu, PtCu, AuCu₃, PdCu₃, PtCu₃, CaPb₃, CaTl₃, CaSn₃, CePb₃, CeSn₃, LaPb₃, LaSn₃, PrPb₃ y PrSn₃.

11 – 13. Cristales líquidos

En 1888, el botánico Friedrich Reinitzer, estudiando las propiedades fisicoquímicas del colesterol encontró que un derivado, el benzoato de colesterilo, parecía tener dos puntos de fusión: a Al calentar esa sustancia, fundía a 145°C dando lugar a un líquido denso y opaco el que, al elevar su temperatura, a 179°C, daba lugar a un líquido transparente. Al observar el líquido denso y opaco con un microscopio de polarización, el material mostraba algunas características anisótropas de los cristales sólidos. Friedrich Reinitzer le envió una carta a Otto Lehmann, por entonces Jefe del Instituto de Física de la Universidad de Karlsruhe, quien no sólo confirmó las inusuales propiedades de esa sustancia, sino que encontró más de un centenar de sustancias con características similares, lo que las distinguía como un nuevo modo de agregación de la materia. Para ese estado, propuso el nombre de *fließenden Kristallen* (cristales fluentes), nombre que con el tiempo devino en *cristales líquidos*. En 1922, el mineralogo francés Georges Friedel bautizó ese modo de agregación con el término genérico de *mesofase*.

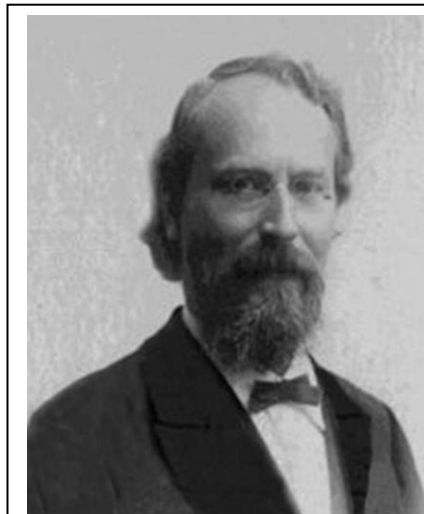


F. Reinitzer (1857 – 1927)

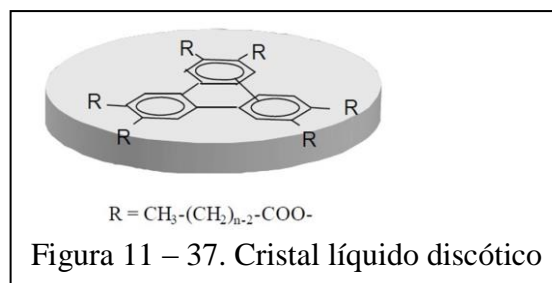
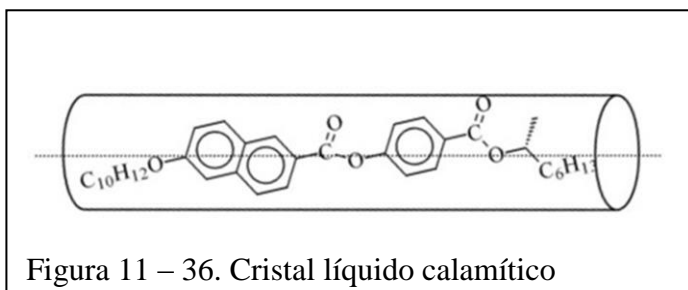
Los llamados cristales líquidos son materiales que, en condiciones ambientales, presentan características macroscópicas de líquido — por ejemplo, exceptuando su nivel superior, carecen de forma propia tendiendo a tomar la del recipiente que los contiene, — pero presentan otras características anisótropas que se dan en los materiales que forman cristales.

Los cristales líquidos pueden ser sustancias moleculares o iónicas. Pueden revelar sus propiedades al estado fundido o en solución. En ellos las partículas responsables de la anisotropía pueden ser muy alargadas en proporción a su ancho o tener una estructura redondeada y bastante compacta. En el primero de los casos, se los llama *cristales líquidos calamíticos*. En el segundo caso reciben el nombre de *cristales moleculares discóticos*. En las Figuras 11 – 36 y 11 – 37 se representa un ejemplo de cada tipo de cristal líquido.

Según la modalidad en que se forman, los cristales líquidos se clasifican en *termotrópicos* y *liotrópicos*. Un cristal líquido termotrópico es una *sustancia pura* que en un cierto intervalo de temperaturas presenta una mesofase en la cual el medio es líquido pero presenta anisotropía para ciertas propiedades. Por debajo de ese intervalo térmico la sustancia es sólida y por encima es un líquido isótropo. Esos cristales líquidos se clasifican en, *esméticos*, *nemáticos* y *colestéricos*. En cambio, los cristales líquidos liotrópicos son *soluciones* y el intervalo térmico en el cual existe la mesofase depende de la composición de la solución.



O. Lehmann (1855 – 1922)



Los cristales líquidos esméticos se caracterizan porque sus moléculas son alargadas y porque tienen un orden de orientación por estratos. Según el orden molecular, estos cristales se diferencian entre esméticos estructurados y no estructurados. Los cristales líquidos esméticos estructurados tienen un orden de largo alcance en el ordenamiento de las moléculas en capas y forman una red regular en dos dimensiones. La dirección según la cual están ordenadas las moléculas de un cristal líquido esmético se suele indicar mediante la expresión *vector director*.

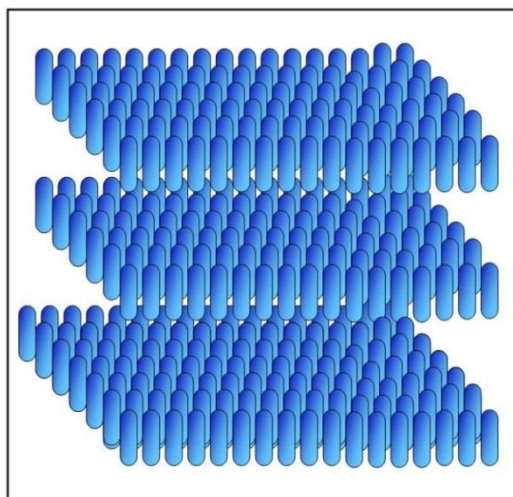


Figura 11 – 38. Modelo de cristal líquido esméctico A con estratos estructurados.

Se han reconocido varios tipos de cristales líquidos esmécticos. Algunos autores reconocen siete, que identifican con las letras A, B, C, D, E, F y G. Otros autores agregan un octavo, el esméctico H.

En la Figura 11 – 38 se representa la estructura de un cristal líquido esméctico A. El vector director es perpendicular a las capas.

Por medio de difracción de rayos X y estudios microscópicos se ha establecido que la estructura de un cristal líquido esméctico C tiene una inclinación uniforme de los ejes moleculares con respecto a las capas normales. Los estudios de rayos X también determinaron que el espacio entre estratos es considerablemente menor que la longitud molecular. La diferencia entre estos valores indica la inclinación molecular. La figura 11 – 39 representa a un cristal líquido esméctico C, con estratos estructurados.

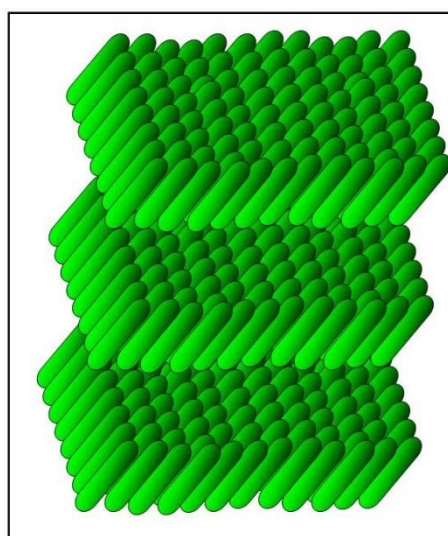


Figura 11 – 39. Modelo de cristal líquido esméctico C con estratos estructurados.

En los cristales líquidos esmécticos A y C, no existe orden de posición dentro de las capas. En cambio, en las demás clases de estos cristales líquidos, las moléculas tienden a orientarse según los ángulos que forman las caras de un hexaedro u orientadas según la dirección que media entre dos vértices opuestos de un hexaedro.

En la década de 1990, se descubrieron cristales líquidos esmécticos en el que las moléculas se agrupan con estructura de banana (*biaxial smectic banana phase*) debido a su estructura espacial, que en el cristal se orientan no en una única dirección sino formando un arco, lo que ha dado lugar a ese nombre. En la figura 11 – 40, se representa una molécula de ese tipo y la estructura que adquiere en el cristal líquido.

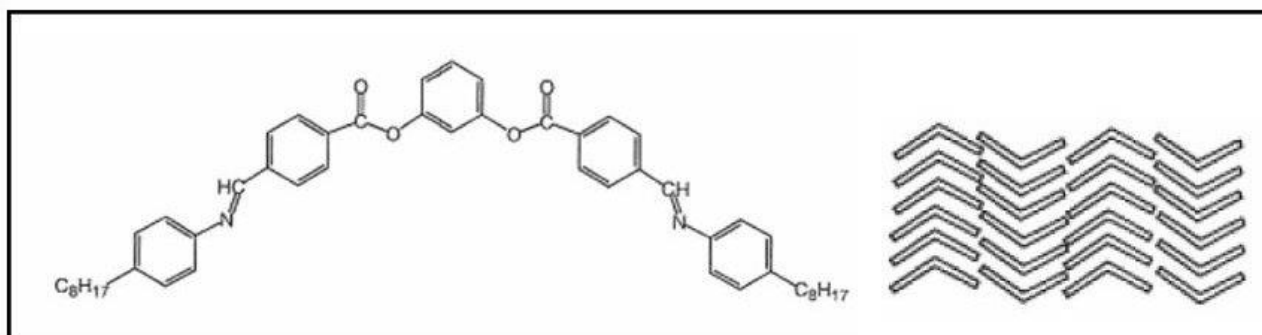


Figura 11 – 40. Modelo de cristal líquido esméctico cuyas capas tienen estructura banana.

En las estructuras nemáticas, las moléculas están ordenadas en una cierta dirección, pero no forman capas definidas. La única restricción estructural común a los cristales líquidos nemáticos es que los ejes alargados de las moléculas deben mantener un ordenamiento paralelo o casi paralelo.

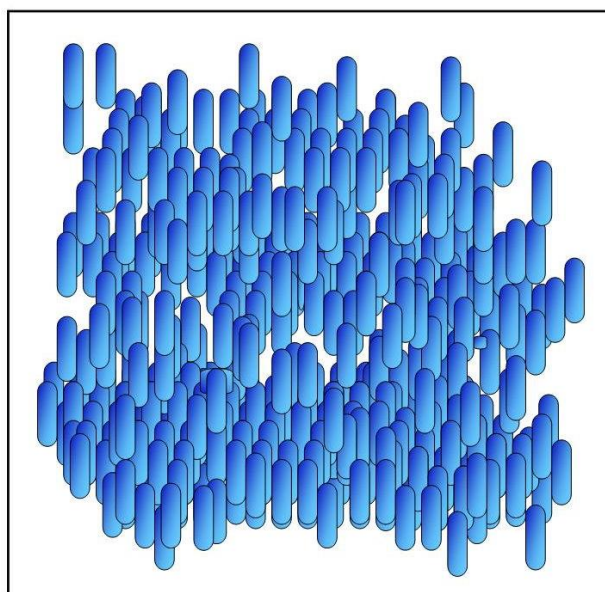


Figura 11 – 41. Modelo de cristal líquido nemático

En una capa de cristal líquido nemático, la orientación de las moléculas puede modificarse desde la superficie. Si la superficie se frota, las moléculas tienden a alinearse con su eje alargado paralelo

a la dirección de la frotación. Otros tratamientos de la superficie pueden realizarse con ciertos agentes tensioactivos, los cuales pueden orientar a las moléculas de forma que sus ejes alargados permanezcan perpendiculares o paralelos a la superficie.

Los cristales líquidos colestéricos (algunos estudiosos los llaman cristales líquidos colestérico-nemáticos) están formados por algunos compuestos orgánicos ópticamente activos, o mezclas de los mismos o mezcla de compuestos ópticamente activos con cristales líquidos nemáticos comunes. Los cristales líquidos colestéricos son miscibles con los nemáticos comunes. Su empaquetamiento tiene la particularidad que forman capas que van rotando alrededor del vector director.

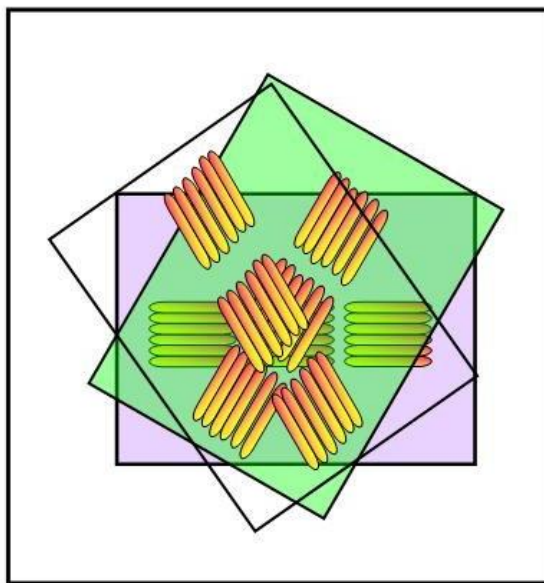


Figura 11 – 42. Modelo de cristal líquido colestérico.

Mientras que en un cristal líquido esméctico el espesor de una capa es del orden del tamaño de una molécula, alrededor de 20 \AA , en los cristales líquidos colestéricos, el espesor de cada capa es mucho mayor, del orden de los 2000 \AA .

Si bien la mayoría de los cristales líquidos colestéricos están relacionados, de alguna manera, con el colesterol, hay muchos cristales líquidos que tienen esta característica y que no tiene relación alguna con el colesterol. Es por eso que muchos estudiosos prefieren identificar a este tipo de cristales líquidos con el nombre de *nemáticos quirales* (*chiral nematic*).

Cuando el período de giro del vector dirección es relativamente grande, el material muestra una actividad óptica que es aprovechada para diversas aplicaciones tecnológicas.

Hay cristales líquidos cuyas fases están formadas por moléculas en forma de disco y son llamados *cristales líquidos discóticos*. En esas fases, el eje perpendicular a los planos de las moléculas tiende a orientarse en una dirección específica.

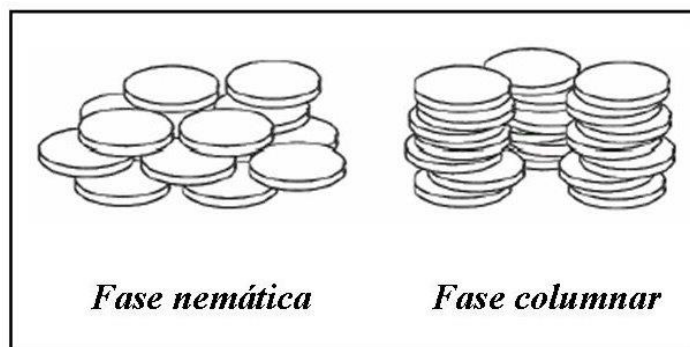


Figura 11 – 43. Ordenamientos de una fase discótida.

La mesofase discótida más sencilla se llama también *mesofase nemática* debido a que presentan un ordenamiento en cuanto a orientación del vector dirección pero no a la posición de las moléculas. En la figura 11 – 43, se representan los dos casos extremos de en que se puede ordenar una mesofase discótida.

Referencias bibliográficas

- Borj, R. J., Dienes, G.J, (1992):***The Physical Chemistry of Solids*, Academic Press Inc., Boston.
- Cartmell, G. W. A., Fowles, E. Y., (2003):** *Valencia y estructura molecular*, 3ª edición, Reverté, Barcelona.
- Casabó I Gispert, J., (2007):** *Estructura atómica y enlace químico*, Ed. Reverté, Barcelona.
- DeKock, R. L., Gray, H. B., (1980):***Chemical Bonding and Structure*, Benjamin, New York.
- Pauling, L.C., (1965):** *Uniones Químicas*, Editorial Kapelusz, Buenos Aires.
- Sands, D. E., (1994):** *Introduction to Crystallography*, Dover Books on Chemistry, Mineola, New York.

Cuestionario

- 11 – 1. ¿Cómo define sólido?
- 11 – 2. ¿A qué se llama *celda elemental*?
- 11 – 3. ¿Qué son los *ángulos interfaciales*?
- 11 – 4. ¿A qué se llama *grupo de traslación*?
- 11 – 5. ¿Qué entiende por *plano de clivaje*?
- 11 – 6. ¿Enuncie las leyes de la Cristalografía?
- 11 – 7. ¿Qué es un eje de simetría?
- 11 – 8. ¿A qué se llama *plano de simetría*? ¿Cómo se clasifican?
- 11 – 9. ¿Cómo define *centro de inversión* de un cristal?
- 11 – 10. ¿Qué es un eje de rotación reflexiva?
- 11 – 11. ¿A qué se llama *clase de simetría*?
- 11 – 12. ¿Qué características debe presentar un cristal para ser incluido en el sistema hexagonal?
- 11 – 13. En Cristalografía, ¿A qué se llama *cruz axial*?
- 11 – 14. ¿Cuál es el símbolo de la cara fundamental de un cristal?
- 11 – 15. ¿A qué se llama *zona* de un cristal?
- 11 – 16. ¿Qué entiende por *forma cristalina* de un cristal?
- 11 – 17. ¿Mediante qué expresión se obtiene la interferencia positiva de una radiación X de longitud de onda λ , al pasar con un ángulo θ a través de dos átomos de un cristal separados por una distancia d ?
- 11 – 18. Describa las principales características físicas de los sólidos iónicos.
- 11 – 19. ¿Cómo se pueden formar los cristales moleculares?

- 11 – 20. ¿En qué consiste la *asociación molecular por puente de hidrógeno*?
- 11 – 21. ¿A qué se llaman *fullerenos*?
- 11 – 22. ¿Qué son los nanotubos de carbono?
- 11 – 23. ¿Qué relación encontró Linus Pauling entre el orden de enlace y el radio atómico en un cristal?
- 11 – 24. ¿Qué es un cristal líquido?
- 11 – 25. ¿Qué diferencia existe entre un cristal líquido esméctico A y uno C?
- 11 – 26. ¿Cómo están ordenadas las moléculas en un cristal nemático?
- 11 – 27. ¿Cómo se puede modificar la orientación de las moléculas en un cristal líquido nemático?
- 11 – 28. ¿A qué se llama *vector director*?
- 11 – 29. ¿Cuáles son los ordenamientos posibles en una fase discótida de un cristal líquido?
- 11 – 30. ¿Qué diferencia existe entre un cristal líquido nemático y uno colestérico?

Ejercicios y problemas

11 – 1. La celda unitaria de la plata es cúbica centrada en las caras. La longitud de la arista de ese cubo elemental es $4,0863 \text{ \AA}$ a 25°C . Calcular: a) el radio atómico de la plata; b) la densidad de la plata en esas condiciones.

11 – 2. El wolframio cristaliza en el sistema cúbico centrado con un parámetro de red $a = 316,48 \text{ pm}$ y densidad teórica $\delta_t = 19300 \text{ g/cm}^3$. Calcular: a) masa atómica; b) volumen atómico; c) radio atómico; d) Número de átomos en 1 cm^3 . R: a: $184,24 \text{ g/mol}$; b: $9,546 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, c: $137,4 \text{ pm}$; d: $6,3094 \times 10^{19}$ átomos.

11 – 3. La celdilla elemental del aluminio es cúbica centrada en las caras. Su masa molar es $26,97 \text{ g/mol}$ y su densidad a 25°C $2,699 \text{ g/cm}^3$. Calcular: a) masa de un átomo; b) masa de la celda unitaria; c) número de celdas en 1 g de metal; d) Volumen y arista de la celda unitaria; e) radio atómico. R: a: $4,478 \times 10^{-23}$; b: $1,721 \times 10^{-22} \text{ g}$; c) $5,583 \times 10^{21}$ celdas unitarias; d: $V = 6,636 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ $a = 404,9 \text{ pm}$; e: $143,2 \text{ pm}$.

11 – 4. El cadmio cristaliza en el sistema hexagonal compacto con $a = 297,8 \text{ pm}$ y $c = 561,7 \text{ pm}$. La masa de un atomograma de cadmio es $112,4 \text{ g}$. Calcular: a) el índice de coordinación; b) la densidad teórica del cadmio. R: a: 6; b: $8,651 \text{ g/cm}^3$.

11 – 5. La longitud del doble enlace carbono - carbono en el buteno-1 es $1,34 \text{ \AA}$. Estime la longitud del enlace carbono - carbono siguiendo la regla de Pauling.

11 – 6. Cuando se hace incidir radiación X de $\lambda = 7,013 \times 10^{-10} \text{ m}$ con un ángulo de 60° sobre la superficie de un cristal de aluminio, se observa la mejor interferencia positiva. Sabiendo que el aluminio cristaliza en el sistema cúbico, calcular la menor distancia entre dos planos paralelos de un cristal de aluminio.

11 – 7. El espesor de las capas de un cristal líquido es de 2200 \AA . Esa sustancia ¿Será un cristal líquido esméctico o colestérico?

XII. EL ESTADO COLOIDAL

12 – 1. El estado coloidal

En una solución verdadera las partículas disueltas consisten esencialmente en moléculas o iones que se distribuyen más o menos uniformemente en todo el volumen de la solución. Son sistemas homogéneos, es, decir, dada una propiedad intensiva, ésta presenta el mismo valor en todos los puntos del sistema. En cambio, las suspensiones contienen partículas dispersas en un medio fluido, que son lo suficientemente grandes como para permitir su observación a ojo desnudo o por medio de un microscopio. Entre estos dos extremos se encuentran las llamadas *dispersiones coloidales*. La característica más relevante de estas dispersiones es la presencia de partículas cuyo tamaño es bastante mayor que el de las moléculas o los iones que forman las soluciones verdaderas pero no son lo suficientemente grandes como para ser observadas con un microscopio. Siendo el límite inferior de la visibilidad de los microscopios del orden de 10^{-7} m, este será, precisamente, el límite superior del tamaño de las partículas que forman las dispersiones coloidales. En cuanto al método para determinar el límite inferior del tamaño de esas partículas, se utiliza una propiedad óptica de estos medios consistente en la dispersión de la luz que pasa a través de ellos. Si se hace pasar un haz de luz intenso a través de un medio transparente, puede ocurrir que la trayectoria del haz se revele o no. En el primer caso se dice que el medio presenta *efecto Tyndall*, reflejándose la luz en las partículas que forman la dispersión. Esta reflexión no se produce si el haz luminoso atraviesa una solución en la que las partículas que la componen no exceden de 5×10^{-9} m. A las dispersiones que parecen homogéneas cuando se las observa con un microscopio pero que presentan efecto Tyndall se las llama *dispersiones coloidales* mientras que las que no presentan este efecto se llaman *soluciones verdaderas*. Las dispersiones acuosas de almidón, gelatina, caseína, proteínas en general, ácidos nucleicos, etc., son coloidales debido a que las masas molares de las sustancias dispersas son tan elevadas que el tamaño de sus partículas cae dentro del rango en el cual presentan efecto Tyndall. Las sustancias cuya masa molar es tan grande que sus dispersiones son coloidales se llaman *coloides forzosos*. Sin embargo, mediante procedimientos adecuados, se pueden preparar dispersiones coloidales de sustancias de bajo peso molecular, por ejemplo, de platino, de plata, de sílice, etc.

Las dispersiones coloidales son sistemas bifásicos. La fase que forman las partículas que provocan el efecto Tyndall se llama *fase dispersa* y el medio en el cual éstas se encuentran presentes se llama *fase dispersante*. La característica más importante es que la relación entre la superficie de la sustancia que forma la fase dispersa y su masa, esto es, su superficie específica, es muy elevada. En la interfase entre las partículas de la fase dispersa y el medio de la fase dispersante

se manifiestan los fenómenos superficiales característicos que hemos estudiado, como la *adsorción* y el *potencial electrocinético*.

Cuando la fase dispersante es un líquido es sistema coloidal se llama *sol*. En otros casos la fase dispersante puede ser un gas o un sólido y a su vez la fase dispersa puede ser sólida, líquida o gaseosa, lo que da lugar a diversos tipos de dispersiones coloidales (geles, nieblas, etc.) En la Tabla 12 – 1 se dan los diversos tipos de dispersiones coloidales

Fase dispersante	Fase dispersa	Nombre	Ejemplos
Gas	Líquida	Aerogel	Niebla, neblina, nubes
Gas	Sólida	Aerosol	Humo
Líquida	Gas	Espuma	Crema batida
Líquida	Líquida	Emulsión	Leche
Líquida	Sólida	Sol	Azufre en agua
Sólida	Líquida	Gel	Jalea
Sólida	Sólida	Gel	Arcilla, rubí
Sólida	Gas	Espuma sólida	Poliestireno expandido

Tabla 12 – 1. Diversos tipos de dispersiones coloidales.

Los soles se clasifican en dos grandes categorías: soles *liófilos* — del griego: aversión al líquido —y soles *liófobos* (o *liofílicos*) — del griego: afición al líquido. Si la fase dispersante es agua, se habla de soles *hidrófobos* o *hidrófilos* respectivamente.

Los soles liófilos son bastante inestables. Basta agregar una pequeña cantidad de electrolito para que las partículas dispersas coagulen y precipiten. En cambio, los soles liófobos requieren concentraciones elevadas de electrolitos para que la fase dispersa precipite. Como ejemplos de soles liófilos podemos citar los soles de metales (Pt, Ag, Fe, etc.) de azufre, de sulfuros, de haluros de plata, etc. En cambio, las dispersiones coloidales de almidón, de gomas, de proteínas, son sistemas liófilos.

12 – 2. Preparación de dispersiones coloidales

Los coloides verdaderos, como la gelatina o el almidón, forman dispersiones coloidales con facilidad por simple agitación en la fase dispersante. Otras sustancias, como los jabones que son sales de ácidos orgánicos de alto peso molecular, al ser dispersadas en un medio, por ejemplo agua, se agrupan espontáneamente formando “*micelas*” de tamaño coloidal.

Cuando las partículas que forman la fase dispersa son de bajo peso molecular y no pueden agregarse espontáneamente, la dispersión debe prepararse por métodos especiales. Estos coloides se llaman *coloides extrínsecos* y, generalmente forman soles liófilos.

Los procedimientos para preparar dispersiones coloidales de coloides extrínsecos se clasifican en *métodos de condensación* y *métodos de dispersión*.

El principio esencial de los métodos de condensación es que las sustancias que van a formar la dispersión coloidal deben estar originariamente en una solución verdadera, ya sea como iones o moléculas. Mediante algunas reacciones químicas se puede lograr que en esa solución se formen partículas insolubles de tamaño coloidal. Se deben controlar estrictamente las condiciones experimentales, fundamentalmente en lo concerniente a las concentraciones de las sustancias actuantes para evitar que el tamaño de las partículas insolubles aumente demasiado y precipiten de la solución como sólido insoluble.

Entre las reacciones que se llevan a cabo para formar soles por condensación, se encuentra la reducción de sales solubles de metales mediante reductores no electrolíticos como el hidrógeno gaseoso, el formaldehído, la hidroxilamina, etc. Se pueden obtener así soles liófilos de plata, platino, oro, iridio, rodio, etc. Generalmente se le agrega una pequeña cantidad de goma arábiga que actúa como estabilizador de la dispersión. También se forman soles por hidrólisis de sales de elementos de carácter metálico muy débil como el aluminio, cromo, estaño, etc. Regulando convenientemente las condiciones, puede lograrse que el óxido hidratado no precipite sino que forme la dispersión coloidal. En otros casos se recurre a la doble descomposición (metátesis). Ejemplo típico de esta reacción es la obtención del ácido silícico coloidal mediante la reacción de soluciones diluidas de silicato de sodio y ácido clorhídrico.

En los métodos de dispersión se recurre a dispositivos especiales que desintegran a una sustancia pura hasta que las partículas adquieren dimensiones coloidales que permanecen durante algún tiempo en estado disperso. Los métodos de dispersión son de gran aplicación en farmacología y alimentación. Así, muchas sustancias que son insolubles en un medio son molidas en molinos especiales hasta que las partículas adquieren el tamaño coloidal y se mezclan con ciertas sustancias que tienen un ión común lo que favorece la dispersión en un medio líquido. Este proceso se llama *liofilización*.

12 – 3. Purificación de las dispersiones coloidales.

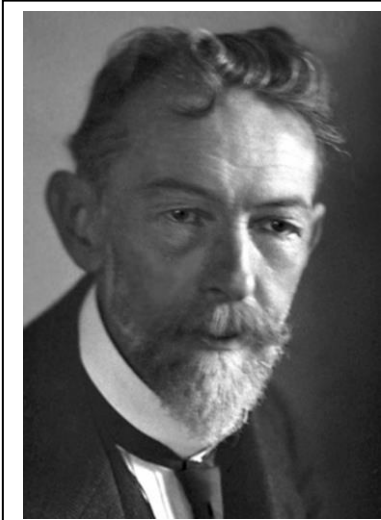
Generalmente, en los soles se encuentran presentes sustancias que forman soluciones verdaderas. Para separarlas se recurre a dos tipos de métodos. Uno de los procedimientos es la *diálisis* desarrollado por Thomas Graham en 1861 que se basa en que la mayoría de las sustancias que están en solución verdadera pueden pasar a través de membranas especiales (animales, vegetales o sintéticas como el celofán, el acetato de celulosa, etc.) con una velocidad muchísimo mayor que las partículas coloidales que, por su tamaño, tienen escasa movilidad. Si se establece un campo eléctrico entre ambas caras de la membrana de diálisis se facilita la separación de los electrolitos. Este proceso se llama *electrodiálisis*.



T. Graham (1805 – 1869)

Otro proceso de purificación de soles es el llamado *ultrafiltración* desarrollado por H. Bechhold en 1906, consistente en filtrar la dispersión coloidal a través de colodión o celulosa regenerada cuyos poros tienen un diámetro tal que retienen las partículas coloidales dejando pasar a las demás.

12 – 4. Propiedades ópticas de los soles



R. A. Zsigmondy (1865 – 1929)

Como hemos dicho, las dispersiones coloidales producen el efecto Tyndall. En 1903, Richard Adolf Zsigmondy desarrolló un instrumento conocido como *ultramicroscopio*. En el ultramicroscopio de ranuras un haz de luz delgado y potente formado por rayos paralelos o ligeramente convergentes producido por una lámpara de arco se hace pasar horizontalmente a través de una cuba situada en la platina de un microscopio. Si la solución contenida en la cuba es ópticamente clara, el campo del microscopio aparecerá completamente oscuro. El cambio, si contiene una dispersión coloidal, las partículas dispersan la luz y una parte de esta pasa verticalmente al microscopio. Cada partícula aparece como un punto de luz sobre el fondo oscuro que si bien no tienen relación con el tamaño de las partículas coloidales, han servido de base para “estimar” sus dimensiones.

Si se conoce la masa total de material disperso en un volumen dado de sol y se supone que la densidad de las partículas es igual a su densidad al estado sólido, se puede calcular el volumen total de la fase dispersa. Para determinar el volumen o el tamaño de cada partícula se requiere encontrar el número de partículas en una cantidad dada sol. Para ello, se diluye el sol y se cuenta el número de partículas visibles en el ultramicroscopio, tomando el promedio de varias determinaciones. Conociendo el volumen de sol en el campo del ultramicroscopio se puede calcular el número de partículas en un determinado volumen. Se tienen así, los datos necesarios para estimar las dimensiones de las partículas suponiéndolas esféricas.

12 – 5. Movimiento browniano

La difusión de las partículas coloidales se produce en virtud de un movimiento de éstas llamado *movimiento browniano*, analizado por Robert Brown en 1827, que no es otra cosa que el movimiento de traslación, zigzagueante, debido a los choques entre las partículas coloidales y las moléculas del medio en el que se hallan dispersas. Con el auxilio del ultramicroscopio el movimiento browniano pudo estudiarse en detalle. Como en el caso de las moléculas gaseosas desarrollada por la teoría cinética de los gases el de las partículas coloidales es caótico, regido sólo por las leyes de la probabilidad.

El movimiento browniano en las dispersiones coloidales ha sido estudiado en profundidad por investigadores de la talla de Jean Baptiste Perrin y Albert Einstein. Del movimiento browniano de

las partículas coloidales puede derivarse una ley que establece lo siguiente: si se determina por un método cualquiera (por ejemplo, fotográfico) la posición de una partícula coloidal a intervalos de tiempo regulares (por ejemplo, cada segundo o cada 0,1 segundo) y se determinan luego las proyecciones de los desplazamientos sobre una recta cualquiera y se calcula el desplazamiento cuadrático medio se verifica que

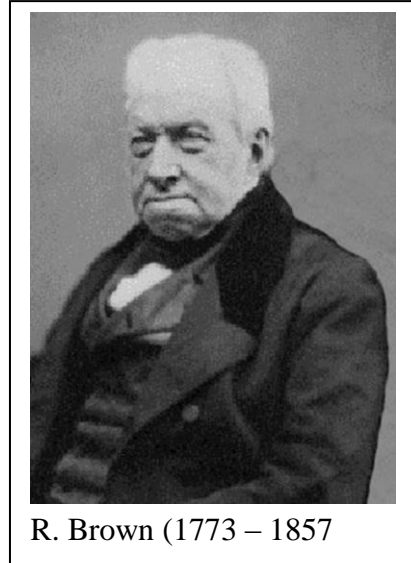
$$\Delta \bar{x} = \frac{RT}{3N_A} \frac{\tau}{\pi \eta r}$$

(12 -1)

donde N_A es el Número de Avogadro, η , la viscosidad del medio, τ el intervalo de tiempo entre dos determinaciones sucesivas de la posición de la partícula y r el radio de la misma supuesta esférica.

Jean Perrin recibió el Premio Nobel por determinar el Número de Avogadro contando el número de partículas de gutagamba¹ en la platina de un ultramicroscopio, calculando su radio y registrando sus desplazamientos, obteniendo un valor del $6,0 \times 10^{23}$. Con posterioridad el Número de Avogadro fue determinado con más precisión mediante otros métodos. En la escala IUPAC es

$$N_A = 6,022140857 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ } ^2$$



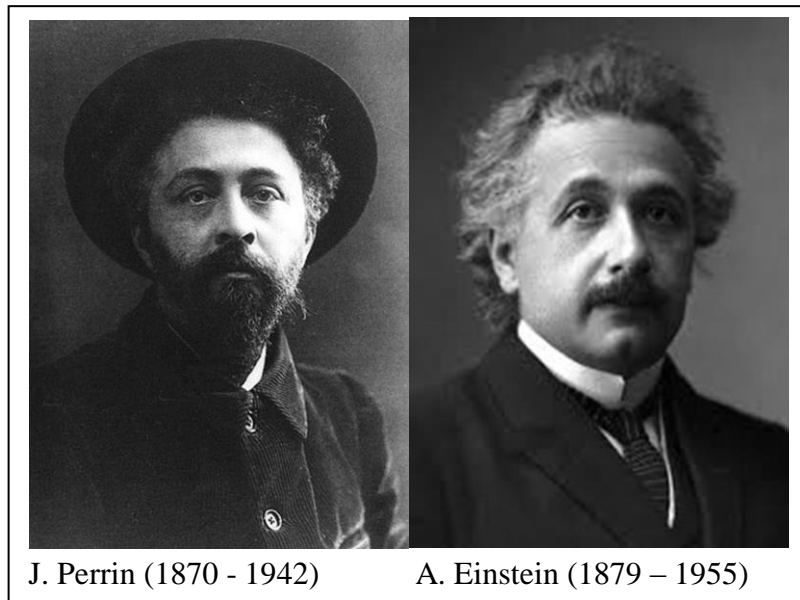
R. Brown (1773 – 1857)

y, a partir de esto, se pueden calcular radios de partículas coloidales con bastante exactitud.

12 – 6. Propiedades eléctricas de los soles hidrófobos

En el estudio de las propiedades eléctricas de los soles se suele distinguir entre las correspondientes a los soles hidrófilos de las que corresponden a los soles hidrófobos. Cuando en

un sol hidrófobo se establece un campo eléctrico, las partículas se mueven en direcciones definidas



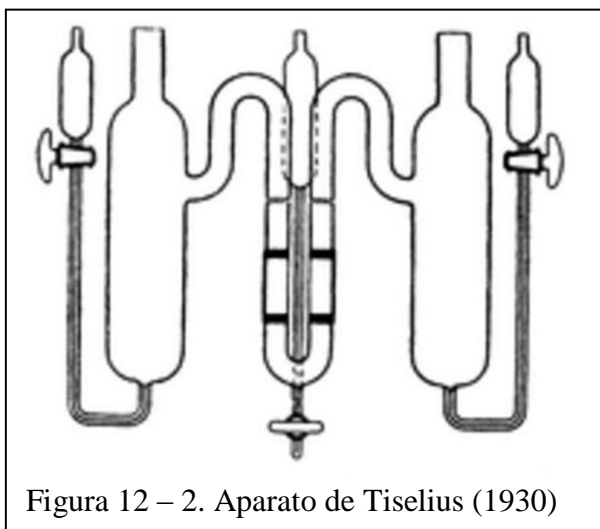
J. Perrin (1870 - 1942)

A. Einstein (1879 – 1955)

¹ También llamada *goma guta*, una gomoresina que se extrae de árboles del tipo *garcinia morella* o *garcinia hamburyi*.

² Valor recomendado desde 2014 por el National Institute of Standards and Technology.

hacia los electrodos. Esto significa que las partículas coloidales están eléctricamente cargadas con respecto al medio dispersante.



El fenómeno de la migración de las partículas coloidales en un campo eléctrico se llama *electroforesis*. El movimiento de las partículas por acción de un potencial eléctrico, si bien se puede observar en un ultramicroscopio, se establece mucho mejor mediante un aparato desarrollado por Arne Wilhelm Kaurin Tiselius. Este es un tubo en U, (Figura 12 – 2) en el que se coloca la dispersión coloidal y en cuyas ramas se vierte agua destilada y se sumergen los electrodos. Estos se conectan a un generador de corriente continua de 100 - 200 volt. Si el límite entre el sol y el agua pura es nítido y visible, se mide directamente la velocidad con que

se mueve el límite entre las superficies líquidas que es equivalente a la velocidad de electroforesis de las partículas dispersas. El gradiente de potencial (en *volt/cm*) se deduce a partir de la FEM aplicada y de las dimensiones del aparato. Esto permite calcular la velocidad de partículas por efecto de la caída de potencial de 1 *volt/cm*, o sea la *movilidad electroforética*. En general, cuando la caída de potencial es de 1 *volt/cm* las partículas coloidales se mueven con velocidades comprendidas entre 0,5 y 4×10^{-4} *cm/s*. El signo de la carga transportada por las partículas puede determinarse observando el sentido de movimiento de la banda límite. Los soles de colorantes básicos y de óxidos metálicos hidratados contienen generalmente partículas con carga eléctrica positiva. Los soles de metales, azufre, sulfuros metálicos, hidróxidos ácidos y colorantes ácidos las partículas coloidales tienen cargas eléctricas negativas.

Dado que los iones ordinarios — con la excepción de HO^- y H_3O^+ — tienen movilidades electroforéticas comprendidas entre 4 y 8×10^{-4} *cm/s* bajo el gradiente de potencial de 1 *volt/cm*, se nota que las partículas coloidales migran con velocidades del mismo orden que los iones electrolíticos. Sin embargo, no tienen conductancia eléctrica apreciable. Esto se debe a que el número de partículas coloidales en una dispersión es muchísimo menor que el número de iones de una solución de electrolito que tenga la misma concentración en peso.

A menudo, las dispersiones coloidales contienen pequeñas cantidades de electrolitos. Si mediante un proceso reiterado de diálisis se eliminan los electrolitos presentes en una dispersión coloidal, las partículas de la fase dispersa comienzan a aumentar de tamaño hasta precipitar. De esta manera se establece que son los vestigios de estos iones los responsables de la carga y la estabilidad de estos soles.



Las cargas que adquieren las partículas dispersas pueden ser positivas o negativas, lo que depende del método de preparación. Así, por ejemplo, si se prepara un sol de óxido férrico hidratado con exceso de iones Fe^{3+} se obtienen partículas dispersas con carga positiva $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}] \text{Fe}^{3+}$, mientras que si se prepara el sol con exceso de iones HO^- se obtienen partículas dispersas con cargas negativas $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}] \text{OH}^-$. En cada caso quedarán en las proximidades de la partícula coloidal iones de carga opuesta, por ejemplo, Cl^- y Na^+ .

El resultado de múltiples experimentos permite entonces afirmar que

La carga eléctrica de las partículas coloidales liófilas en un sol acuoso es el resultado de la adsorción preferencial de un ión particular.

12 – 7. Precipitación de coloides por electrolitos

Si bien la presencia de vestigios de electrolitos parece ser esencial para la estabilidad de coloides liófilos, la existencia de cantidades algo mayores provoca la agregación de las partículas fenómeno que se conoce como *coagulación* lo que provoca la precipitación de las partículas. Como resultado de múltiples experimentos se encuentra que

Los iones que provocan la coagulación de los soles liófilos son los que tienen carga opuesta a la de las partículas coloidales.

El efecto es tanto mayor cuanto mayor sea la carga del ión

Estos enunciados se conocen como *regla de Hardy – Schultze de salado* (H. Schultze³, 1882; W. B. Hardy⁴, 1900)

Para cuantificar el efecto de la regla de Hardy – Schultze bastan los siguientes ejemplos:

Una dispersión coloidal de sulfuro de arsénico tiene partículas con carga eléctrica negativa. Las concentraciones molares de AlCl_3 , BaCl_2 y KCl que se requieren para producir igual coagulación de una dispersión de As_2S_3 en las mismas condiciones (acidez, temperatura, etc.) son 1; 7,4 y 532.

Una dispersión coloidal de óxido férrico hidratado contiene partículas de $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}] \text{Fe}^{3+}$. Las concentraciones molares requeridas para coagular una dispersión de ese coloide son independientes de la naturaleza de los cationes y están en una relación 1: 45.

³ Helmut Schultze (1850 – 1912). Químico alemán. Profesor en la Universidad de Berlín.

⁴ Sir William Bate Hardy (1864 – 1934) Biólogo inglés. Profesor en la Universidad de Oxford.

Cuando se agrega una sustancia liófila, como la gelatina, la albúmina de huevo, la goma arábica, el almidón de papa, etc., a un sol liófilo, este se vuelve menos sensible al efecto coagulante de los electrolitos. Esta característica se llama *acción protectora* y la sustancia liófila se llama *coloide protector*

12 – 8. Propiedades eléctricas de los soles liófilos, viscosidad y electroforesis.

Las principales sustancias liófilas, almidón, proteínas, etc., se encuentran en la naturaleza y sus propiedades coloidales son de suma importancia biológica. A diferencia de los soles liófilos, presenta viscosidades elevadas que se atribuyen a la gran hidratación de sus partículas. Como ejemplo de la capacidad de solvatación de estos soles, podemos mencionar que durante la década del '80 se puso de moda la ingesta de algas deshidratadas y liofilizadas para quitar el apetito y bajar de peso. Las algas contienen un porcentaje elevado de celulosa, que es un coloide forzoso, y que al llegar al estómago se hidratan, ocupando un gran volumen y dando una sensación de saciedad. Sin embargo, la hidratación de este material es tan grande que en muchos casos produjo un síndrome de deshidratación y, en varios de ellos, descompensaciones cardíacas que provocaron varias muertes, lo que hizo que estas “pastillas adelgazantes” dejaran de usarse.

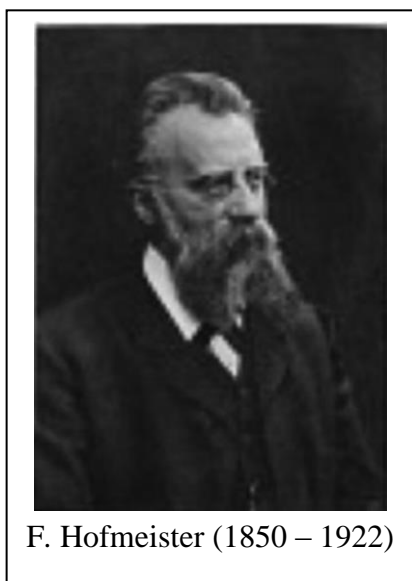
Las partículas constituyentes de los soles liófilos pueden migrar en un campo eléctrico, fenómeno que se conoce como *migración electroforética*. El sentido de migración, hacia uno u otro electrodo, depende en gran medida de la acidez del medio, más concretamente, del pH de la dispersión. Esta sensibilidad a la concentración de iones H_3O^+ es particularmente importante en el caso de que el coloide sea una proteína. Las proteínas son sustancias de masa molar mayor de 10000 una que, al ser hidrolizadas, liberan un número elevado de aminoácidos. Los aminoácidos son anfólitos debido a la presencia de grupos carboxilato $-CO.O^-$ y de grupos amonio $-NH_2^+$. En las proteínas hay varios de estos grupos libres. Si el medio ácido, se neutralizan los grupos carboxilato – con lo que la proteína adquiere una carga neta positiva – y si el medio es básico se neutralizan los grupos amonio – con lo que la proteína adquiere carga neta negativa. Para una proteína en particular existe algún valor de pH del medio que equilibra sus cargas positivas con sus cargas negativas y, por lo tanto, el sol no mostrará efecto electroforético.

El pH para el cual una proteína determinada no migra electroforéticamente se llama punto isoeléctrico de la misma

El punto isoeléctrico varía con la naturaleza de la sustancia: para la lecitina es 2,6; para la gelatina es 4,7; para la hemoglobina es 7,0, etc.

El hecho de que diferentes proteínas tengan diferentes movibilidades electroforéticas a un mismo pH fue utilizado por Tiselius para desarrollar un aparato que permite identificar, y aún separar, proteínas de una mezcla y que se usa habitualmente para el análisis de las proteínas del plasma sanguíneo. Para ello se selecciona un pH para el cual ninguna de las proteínas se desnaturalice y que todas corran hacia el mismo electrodo pero con velocidades propias de sus

naturalezas. La reacción se lleva a cabo a una temperatura fija, generalmente baja, en una solución buffer que reduce a un mínimo los efectos de convección en los límites debido al calentamiento por el pasaje de la corriente. De acuerdo con sus respectivas movibilidades las proteínas se separan formando bandas. Si las bandas de las proteínas se colorean y se someten a la acción de un fotocolorímetro la intensidad del color en cada banda es proporcional a la concentración de proteína. En los aparatos modernos se revela como curvas características (proteinograma) y el área bajo cada curva es proporcional a la concentración.

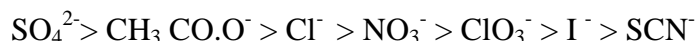


F. Hofmeister (1850 – 1922)

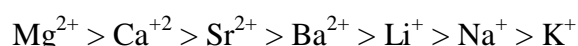
12 – 9. Estabilidad de los soles liófilos

El agregado de pequeñas concentraciones de electrolitos no tiene efecto coagulante sobre soles liófilos y algunos de estos soles son estables en su punto isoeléctrico aunque su potencial electrocinético es cero. Entre los factores que contribuyen a la estabilidad de estos soles se encuentran, además de la carga, la elevada solvatación de los mismos y su alta viscosidad.

El agregado de grandes cantidades de electrolitos provoca la coagulación de los soles liófilos. El efecto coagulante del electrolito depende de la naturaleza de sus iones. En 1891 Franz Hofmeister ordenó en forma decreciente la capacidad de coagulación de sustancias liofílicas que se conoce como *serie de Hofmeister* o *serie liotrópica*. Para un dado catión el orden de aniones es



mientras que para los cationes, cuya influencia es menor que la de los aniones, el orden es



12 – - 10. Geles

Bajo ciertas condiciones es posible coagular un sol – especialmente un sol liofílico – de manera tal que se obtiene una *masa semirrígida gelatinosa que incluye todo el líquido del sol*. Tal producto se llama *gel*. De acuerdo con sus propiedades los geles se clasifican en *elásticos* y *no elásticos*. En muchos casos los geles se forman dispersando un coloide liófilo en agua caliente y dejando enfriar. Son ejemplos de geles elásticos los de agar, almidón, pectina y ciertos alimentos como la gelatina, las jaleas de frutas y ciertos budines de féculas de cereales. Como ejemplo típico de gel inelástico podemos mencionar el gel de sílice, que es el material absorbente de humedad que se usa para los placards, roperos, etc. Este gel se obtiene mezclando soluciones de silicato de sodio y ácido clorhídrico en proporciones adecuadas.

La deshidratación parcial de un gel elástico, como la gelatina, da un sólido elástico del cual es fácil regenerar el sol original por adición de agua seguida, si fuera necesario, de calentamiento. En cambio, un gel no elástico, como la sílice, se hace vítreo por secado.

Cuando un gel elástico que ha absorbido vapor de agua hasta su saturación se coloca en una solución acuosa puede aún absorber cantidades considerables de agua, lo que va acompañado por un aumento considerable de sus dimensiones. Este fenómeno se conoce como *imbibición* o *hinchamiento*. En cambio los geles no elásticos pueden captar cantidades muy grandes de líquido sin variar su volumen en forma apreciable.

12 – 11. Emulsiones

Una emulsión es una dispersión de un líquido en otro en la que las gotas o glóbulos del líquido dispersado tienen diámetros de 0,1 a 1 μ . Estos diámetros son bastante mayores que los de las partículas dispersas en los soles y, por lo tanto, pueden ser apreciadas con el microscopio. Son ejemplos típicos de emulsiones la leche y la mayonesa.

En el caso en que uno de los líquidos que forme las emulsiones sea el agua, se suele distinguir entre emulsiones de *aceite en agua* y de *agua en aceite*. En estos casos se utiliza el término “aceite” para distinguir a la sustancia orgánica, aunque no necesariamente sea un glicérido de alto peso molecular.

Las emulsiones suelen ser bastante inestables y, para mantenerlas en ese estado, se le agregan sustancias llamadas *agentes emulsionantes* o *estabilizantes* que posibilitan la preparación de emulsiones que contienen proporciones grandes de fase dispersa.

Los agentes emulsionantes que se usan con mayor frecuencia se agrupan en tres categorías:

a) detergentes. Son sustancias orgánicas de cadena hidrocarbonada larga que tienen un grupo polar ($-\text{CO.O}^-$; $-\text{SO}_3^-$; $-\text{SO}_4^-$; $-\text{NR}_3^+$; etc.)

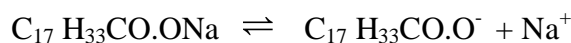
b) sustancias liófilas. Como proteínas, goma arábiga, goma tragacanto, agar - agar. Así en la leche, el agente emulsificante es la proteína caseína y en la mayonesa es la albúmina de huevo.

c) materiales insolubles en polvo. Por ejemplo sulfatos de hierro, de cobre, de plomo, o de níquel, arcilla, carbonato de calcio, o vidrio, finamente divididos, estabilizan las emulsiones de aceite en agua. El negro de humo, estabiliza las emulsiones de agua en aceite.

La función de los agentes emulsionantes es la de reducir la tensión de la interfase aceite - agua. Esto es precisamente lo que hace que jabones y detergentes “laven”.

La suciedad se adhiere a los tejidos y otras superficies, principalmente mediante películas de materiales de estructura orgánica, grasas, proteínas, etc. El agregado de un jabón, por ejemplo el estearato de sodio ($C_{17}H_{33}CO.ONa$) cumple dos funciones. Por un lado el jabón se adsorbe sobre la superficie a lavar más fuertemente que el agua. Se provee de esta manera, una nueva superficie que adsorbe fuertemente al agua permitiendo que el agua “moje” la superficie. Este proceso se llama *humectación*.

El aceite y el agua no se mezclan debido a que hay mayor afinidad por las moléculas de aceite entre sí y de las de agua entre sí, pero el agregado de un agente emulsionante favorece la formación de una emulsión. Las partículas de materia orgánica de la superficie pueden ser removidas de la misma por efecto del “mojado” provocado por el jabón y la agitación del proceso de lavado (manual o mecánico) y es el mismo jabón el que permite la formación de la emulsión. La molécula de jabón, en nuestro caso estearato de sodio, se disocia en agua según



El anión posee una parte no polar – la cadena hidrocarbonada de 17 átomos —y una parte polar – el grupo carboxilato, $-CO.O^{-}$ —. Dada la estructura polar del agua, los aniones se agrupan formando *micelas*.

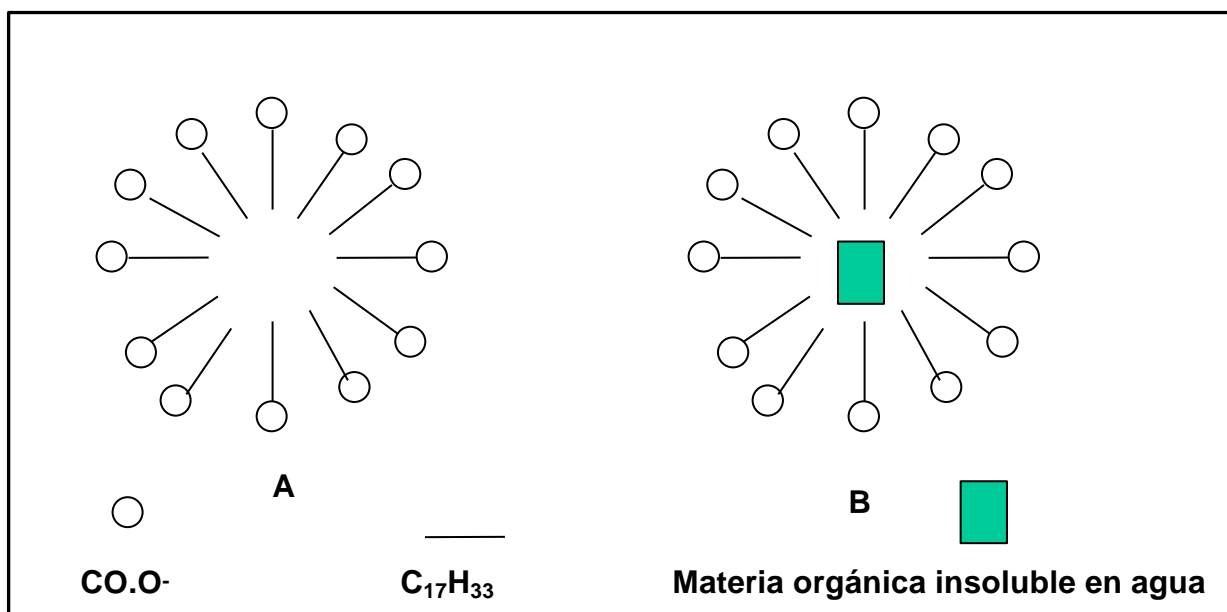


Figura 12 – 3. A: Diagrama de una micela de jabón. B: La micela ha incorporado materia orgánica insoluble en agua.

La estructura de las micelas es aproximadamente esférica pudiendo contener entre 50 y 100 iones estearato. La parte no polar de cada molécula de jabón se orienta hacia el centro de la micela (Figura 12 – 3) mientras que la parte polar se orienta hacia la periferia ya que tiene afinidad por el solvente polar (H_2O). Esta afinidad es la que estabiliza a la micela en el medio acuoso. La micela tiene el tamaño de un ión coloidal y el hecho de estar formada por un número de aniones le confiere una carga eléctrica. De modo que la micela es un *ión coloidal*, aunque buena parte de su carga es neutralizada en su superficie por un cierto número de cationes Na^{+}

Todos los aniones que forman la micela se comportan como si fuera un solo ión con carga múltiple. La reducción del número de iones respecto del que habría si el jabón se disociara totalmente sin formar micelas reduce la conductividad de la solución y todas las propiedades coligativas que dependen del número de partículas disueltas o dispersas como, por ejemplo, la presión osmótica⁵.

Las partículas de materia orgánica insoluble en agua que son removidas de la superficie por el proceso de humectación son capturadas por las micelas mediante la agitación. Estas partículas orgánicas se ubican en la parte central de la micela donde tienen afinidad por la parte no polar del jabón. De esta manera, la dispersión jabonosa actúa como “disolvente” de la materia orgánica insoluble en agua.

Si el jabón hace espuma, la materia orgánica insoluble se emulsiona más fácilmente por agitación debido a que se divide en partículas finas en la superficie de las burbujas. Debemos hacer notar que *la acción detergente de un jabón no depende de la formación de espuma*. Hay numerosos detergentes de “baja espuma” que presentan ventajas importantes en aparatos y equipos tales como lavarropas automáticos y máquinas lavaplatos.

Los detergentes sintéticos suelen ser alquilsulfonatos de sodio $R-SO_3Na$, donde R es una cadena hidrocarbonada que tiene entre 12 y 18 átomos de carbono, o alquilarilsulfonatos de sodio $R-C_6H_4SO_3Na$ donde C_6H_4 es un núcleo bencénico y R una cadena hidrocarbonada de 12 – 18 átomos de carbono. Si las cadenas hidrocarbonadas de los detergentes son de cadena lineal el material puede ser degradado por las bacterias del suelo o de los sumideros (detergentes biodegradables), pero si la cadena es ramificada no pueden ser degradadas biológicamente y se acumulan en los desagües y sumideros formando espumas.

Una variedad de detergentes son los llamados *detergentes catiónicos* o jabones invertidos. Generalmente son sales de amonio cuaternarias que tienen un cadena ramificada larga $R.R_3N^+ Cl^-$. En estos detergentes los grupos que forman las micelas son cationes. Se utilizan luego de un lavado con detergentes aniónicos para neutralizar los aniones que suelen quedar adheridos electrostáticamente a las fibras de las prendas o el cabello y que provocan la “electrización” de los mismos. Al eliminar estos aniones actúan como “suavizantes” de la ropa o “acondicionadores” del cabello.

Un exceso de de electrolito puede producir la precipitación del agente emulsionante, proceso que se llama “salificación”.

Mediante diversos procedimientos se pueden “romper” las emulsiones, esto es, transformarlas en dos capas líquidas separadas. Este proceso que se conoce como *desemulsificación*. Uno de los métodos más comunes es la transformación química del agente emulsionante, por ejemplo, el agregado de un ácido mineral transforma al jabón en ácido orgánico que no es emulsionante. En otros casos se utilizan métodos físicos, como calentamiento, solidificación o centrifugación.

⁵ Precisamente, la determinación de la presión osmótica de tales dispersiones permite calcular el número promedio de aniones que forman la micela.

Ejemplos típicos de empleo de métodos físicos lo constituye la desmulsificación de la leche mediante enfriamiento y centrifugación y la conversión de la crema de leche en manteca por batido.

Referencias bibliográficas

Adamson, A. W., (1982): *Physical Chemistry of Surfaces*, 4th. ed., Interscience, New York.

Goodwin, J., (2009): *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers*, 2nd. Edition, Wiley, Chichester. West Sussex.

Gosh, P., (2009): *Colloid and Interface Science*, Amazon, Kindle.

Kerker, M. (Editor), (1975): *Surface Chemistry and Colloids*, Butterworth, London.

Kontogeorgis, G. M., Kill, S., (2016): *Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry*, Wiley, Chichester. West Sussex.

Somorjai, G. A., (1994) : *Introduction to surface Chemistry and Catalysis*, Wiley. Chichester. West Sussex.

Cuestionario

- 12 – 1. Describa brevemente en qué consiste el *efecto Tyndall*.
- 12 – 2. Justifique el hecho de que las dispersiones de proteínas sean coloides intrínsecos.
- 12 – 3. Indique cómo podría determinarse el Número de Avogadro mediante la observación con un ultramicroscopio de una dispersión coloidal.
- 12 – 4. ¿A qué se debe la carga eléctrica de las partículas coloidales liófilas en un sol acuoso ?
- 12 – 5. Explique por qué se “corta” la leche cuando se le agrega un exceso de sal?
- 12 – 6. ¿Cómo será la solubilidad de una proteína en su punto isoeléctrico? Justifique su respuesta.
- 12 – 7. Enuncie una definición operativa de *emulsión* e indique qué tipos de emulsiones existen.
- 12 – 8. Explique por qué lava un jabón.
- 12 – 9. ¿Qué es un jabón invertido?

Ejercicios y problemas

12 – 1. El oro y la plata tienen densidades mucho mayores que la del agua. Sin embargo, sus dispersiones coloidales, en condiciones ambientales, son estables. Indique cómo lo explicaría a alumnos del Polimodal.

12 – 2. Describa brevemente algún procedimiento que le permita diferenciar un gel elástico de uno no elástico.

12 – 3. Calcular el radio de una partícula coloidal (supuesta esférica) en medio acuoso, sabiendo que a 20 °C su desplazamiento cuadrático medio por segundo es $4,255 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. La viscosidad del agua en esas condiciones es $1,0087 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

12 – 4. Jean Perrin aprovechó los procesos de sedimentación y difusión de las partículas coloidales para calcular el Número de Avogadro contando las partículas de gutapercha dispersas en agua que se detectaban con el ultramicroscopio a distintas alturas de un tubo de sección uniforme que las contenía. Para una diferencia de alturas $\Delta h = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ encontró que la relación entre el número de partículas a esas alturas (\bar{N}_2 / \bar{N}_1) era de 100/12. El experimento se realizó a 20 °C. Sabiendo que la densidad de la gutapercha usada era $\delta_{\text{resina}} = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ y estimando un radio de partícula $r = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ calculó el Número de Avogadro, N_A , mediante la expresión

$$\ln \frac{\bar{N}_2}{\bar{N}_1} = \frac{N_A v (\delta_R - \delta_{\text{H}_2\text{O}}) \Delta h}{RT}$$

En esta expresión v es el volumen de la partícula, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. A partir de estos datos, calcular el Número de Avogadro.

12 – 5. Sabiendo que cuando se utiliza una proteína de masa molar $1,0 \cdot 10^6 \text{ uma}$ y densidad $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ la relación $\bar{N}_2 / \bar{N}_1 = 2$ se da cuando la diferencia de alturas es de 70 cm, calcular la masa molar de la gutapercha usada por Perrin.

12 – 6. Se prepara una dispersión coloidal haciendo burbujear H_2S en un 500 cm^3 de solución 0,01 M de As_2O_3 . Calcular la presión osmótica de la dispersión a 25 °C.

12 – 7. Dadas las siguientes sales sódicas: citrato tartrato y sulfato. Establezca el orden creciente de concentraciones necesarias para precipitar la misma dispersión coloidal y explique brevemente los fundamentos de esa ordenación.

XIII. OPERADORES Y FUNCIONES DE ONDA

13 – 1. Ecuaciones del movimiento de la Mecánica Clásica

Una de las herramientas fundamentales para el estudio de la Mecánica lo constituye la abstracción de *punto material*. Se entiende por tal, un cuerpo cuyas dimensiones se pueden despreciar al describir su movimiento. La posibilidad de hacer esta suposición depende de las condiciones concretas de cada problema. Así la Tierra se puede considerar un punto materiales cuando se estudian sus movimientos alrededor del Sol, pero no cuando se analiza la rotación diaria de la misma.

La ventaja que presenta el uso de la abstracción del punto material radica en que facilita enormemente el estudio del movimiento de tales entes y de las ecuaciones que rigen dicho movimiento.

13 – 2. Coordenadas generalizadas

La posición de un punto material en el espacio se define por su radio vector r cuyas componentes coinciden con sus coordenadas cartesianas x, y, z . La derivada de r respecto al tiempo t se llama *velocidad*

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt}$$

La segunda derivada d^2r/dt^2 es la *aceleración* del punto material. Se suele designar la derivada respecto del tiempo de una magnitud poniendo un punto sobre la letra que caracteriza a dicha magnitud, por ejemplo

$$\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$$

Para definir la posición en el espacio de un sistema de N puntos materiales, hay que establecer su N radios vectores, es decir, $3N$ coordenadas. En general, el número de magnitudes independientes requeridas para determinar unívocamente la posición del sistema se llama *número de grados de libertad* del mismo. Estas magnitudes no necesariamente deben ser las coordenadas cartesianas de todos los puntos materiales, sino que, de acuerdo con las condiciones del problema, puede resultar más conveniente elegir otras coordenadas. Se da el nombre de *coordenadas*

generalizadas de un sistema de s grados de libertad a las s magnitudes q_1, q_2, \dots, q_s que caracterizan totalmente a su posición y el de *velocidades generalizadas* a sus derivadas \dot{q}_i

Como los valores de las coordenadas generalizadas en un instante dado no permiten predecir las posiciones que tendrán los puntos materiales en los instantes sucesivos, no bastan para definir el "estado mecánico" del sistema en ese instante. Los puntos materiales pueden tener velocidades arbitrarias y, en función de ellas, la posición que ocupen al cabo de un instante $d\tau$ podrá ser diferente.

Pero si se dan simultáneamente todas las coordenadas y las respectivas velocidades queda perfectamente establecido el estado de movimiento del sistema y, en principio, es posible predecir su movimiento ulterior. Desde el punto de vista matemático, esto quiere decir que al dar todas las coordenadas q y todas las velocidades \dot{q} en un instante determinado quedan al mismo tiempo determinadas unívocamente los valores de las aceleraciones \ddot{q} en dicho instante.

13-3. El principio de mínima acción

La expresión más general de la ley del movimiento de los sistemas mecánicos viene dado por el llamado *principio de mínima acción* o *principio de Hamilton*. Según este principio, cada sistema mecánico de cuerpos en movimiento se caracteriza por una función determinada.

$$L(q_1, q_2, \dots, q_s; \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s, t)$$

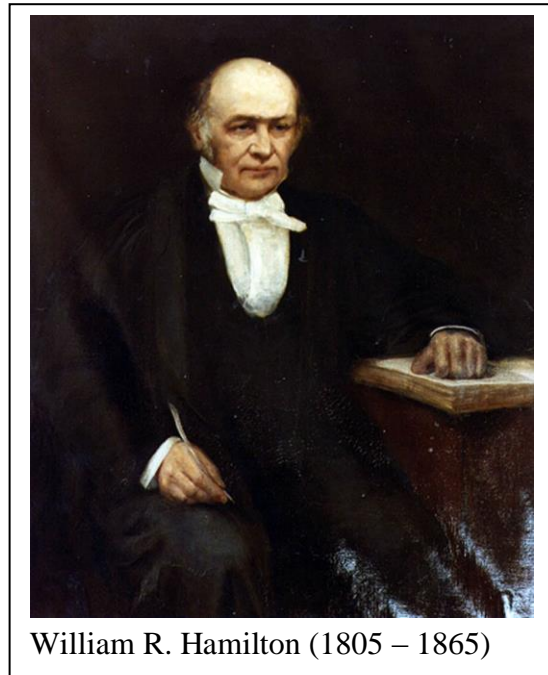
o, en forma abreviada

$$L(q, \dot{q}, t)$$

Supongamos que en los instantes $t = t_1$ y $t = t_2$ el sistema ocupa posiciones determinadas que se caracterizan por los dos conjuntos de valores de las coordenadas $q^{(1)}$ y $q^{(2)}$. Entonces, *entre estas posiciones, el sistema se moverá de manera que la integral*

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt \quad (13-1)$$

tendrá el menor valor posible.



William R. Hamilton (1805 – 1865)

La función L se llama *función de Lagrange* del sistema dado y la integral (13 -1) es *la acción*.¹

Para deducir las ecuaciones diferenciales que dan solución al problema de la determinación del mínimo de la ecuación (13 -1) se simplifica suponiendo que el sistema posee un solo grado de libertad, de manera que se define mediante una sola función $q(t)$.

Sea precisamente $q = q(t)$ para la cual S tiene un mínimo. Esto significa que S aumentará si $q(t)$ se sustituye por cualquier función de la forma

$$q(t) + \delta q(t) \quad (13 - 2)$$

donde $\delta q(t)$ es una función pequeña en todo el intervalo entre t_1 y t_2 y se llama *variación de la función $q(t)$* .

Puesto que para $t = t_1$ y $t = t_2$ todas las funciones como la (13 - 2) deben tomar los mismos valores que $q^{(1)}$ y $q^{(2)}$, debe verificarse que

$$\delta q(t_1) = \delta q(t_2) = 0 \quad (13 - 3)$$

La variación que experimenta S al sustituir q por $q + \delta q$ viene dada por la diferencia

$$\int_{t_1}^{t_2} L(q + \delta q, \dot{q} + \delta \dot{q}, t) dt - \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt$$

El desarrollo en serie de esta diferencia de δq y $\delta \dot{q}$ (en la expresión subintegral) comienza por los términos de primer orden. La condición necesaria para que S sea mínima es que el conjunto de todos los términos se anule, esto se llama *primera variación* (o simplemente *variación*) de la integral. Por lo tanto el principio de mínima acción se puede escribir de la forma

$$\Delta S = \delta \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt \quad (13 - 4)$$

o, efectuando la variación

$$\int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q} \delta q + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta \dot{q} \right) dt = 0$$

teniendo en cuenta que

$$\delta \dot{q} = \frac{d}{dt} \delta q$$

¹ En Física, acción es una magnitud dada por el producto entre una energía y un intervalo de tiempo.

al integrar el segundo término por partes se obtiene

$$\Delta S = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta q \Big|_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) \delta q dt = 0 \quad (13-5)$$

Pero en virtud de la condición (13-3) el primer término de esta expresión es nulo. Queda, por lo tanto, la integral que debe ser igual a cero para cualquier valor de δq . Esto es sólo posible para el caso en que la subintegral sea también cero. De esta manera se obtiene la ecuación

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0$$

Si el sistema posee varios grados de libertad las s funciones diferentes $q_i(t)$ del principio de mínima acción deberán variar independientemente. En este caso obtendremos s ecuaciones de la forma

$$\frac{d}{d\tau} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, s) \quad (13-6)$$

Estas son las ecuaciones diferenciales buscadas, que en Mecánica reciben el nombre de *ecuaciones de Lagrange*. Si se conoce la función de Lagrange de un sistema mecánico dado, las ecuaciones (13-6) establecen la relación entre las aceleraciones, las velocidades y las coordenadas, es decir son las ecuaciones de movimiento del sistema.

Desde el punto de vista matemático las ecuaciones (13-6) forman un sistema de s ecuaciones de segundo orden para s funciones incógnitas $q_i(t)$. La solución general de este sistema tiene $2s$ constantes arbitrarias. Para determinar estas constantes y, por consiguiente, para definir por completo el movimiento del sistema mecánico es necesario conocer las condiciones iniciales que caracterizan el estado de dicho sistema en un instante determinado, por ejemplo, los valores iniciales de todas las coordenadas y velocidades.

Supongamos que un sistema mecánico consta de dos partes A y B , las cuales de ser separadas tendrían funciones de Lagrange L_A y L_B . En este caso, si las partes se separan tanto que la interacción entre ellas se puede despreciar, la función lagrangiana de todo el sistema tenderá al límite

$$\lim L = L_A + L_B \quad (13-7)$$

Esta *propiedad aditiva* de la función de Lagrange expresa por sí misma el hecho de que las ecuaciones de movimiento de cada una de las partes *que no interaccionan* no pueden contener magnitudes relacionadas con las otras partes del sistema.

Es evidente también que *el producto de la función de Lagrange de un sistema mecánico por una constante arbitraria* no influye de por sí en las ecuaciones de movimiento.

13 – 4. Principio de la relatividad de Galileo

Para describir los procesos que se producen en la naturaleza hay que elegir un sistema de referencia. Se denomina *sistema de referencia* a un sistema de coordenadas que sirve para indicar la posición de las partículas en el espacio, junto con un reloj, asociado a dicho sistema que sirve para indicar el tiempo.

En general, en los distintos sistemas de referencia, las leyes naturales incluidas las del movimiento, tienen formas diversas. Si se toma un sistema de referencia cualquiera puede ocurrir que hasta las leyes de los fenómenos más simples adopten formas complicadas. Por ello se plantea el problema de elegir un sistema de referencia en el cual las leyes naturales tomen su forma más simple.

La forma más sencilla de movimiento es la del cuerpo libre, es decir, del cuerpo que no experimenta ninguna acción exterior. En Mecánica, se postulan sistemas de referencia en los cuales el movimiento libre se realiza a velocidad constante en magnitud y dirección. Tales sistemas se llaman *inerciales* y la afirmación de la posibilidad de su existencia constituye la esencia del principio de inercia.

La propiedad inercial se puede también enunciar como la confirmación de la homogeneidad y de la isotropía del espacio y de la uniformidad del tiempo con respecto a un sistema de referencia de este tipo. La uniformidad del tiempo y del espacio significa que todas las posiciones de una partícula libre en el espacio, en todos los instantes del tiempo, son equivalentes; y la isotropía del espacio expresa que en el espacio todas las distintas direcciones son equivalentes. Como consecuencia de esto se deduce que cualquiera sea la dirección en que se mueva cualquier punto material en un sistema inercial el carácter de movimiento libre es invariable.

La Mecánica Clásica permite deducir que si dos sistemas de referencia se mueven rectilínea y uniformemente el uno con respecto al otro y uno de ellos es inercial, es evidente que el otro también lo será: cualquier movimiento libre que se efectúa en este sistema se realizará con velocidad constante.

En los sistemas inerciales se cumple el *principio de la relatividad* según el cual, las leyes de la naturaleza son iguales para todos los sistemas inerciales de referencia. Las ecuaciones que las expresan son, por lo tanto, invariantes respecto de las transformaciones de las coordenadas y del tiempo al pasar de un sistema inercial a otro.

Junto al principio de la relatividad, en la base misma de la *Mecánica Clásica newtoniana* se halla la hipótesis del *tiempo absoluto*, es decir, que el tiempo transcurre de la misma manera en

todos los sistemas inerciales de referencia². La unificación de esta hipótesis con el principio de la relatividad se conoce con el nombre de *principio de la relatividad de Galileo*.

Las coordenadas r y r' de un mismo punto en dos sistemas inerciales de referencia distintos K y K' , de los cuales el segundo se mueve respecto del primer con una cierta velocidad V están ligadas por la correlación.

$$r = r' + Vt \quad (13 - 8)$$

donde el tiempo es igual en ambos sistemas, es decir,

$$t = t'$$

$$t = t' \quad (13 - 9)$$

Derivando con respecto al tiempo ambos miembros de la (13 - 8) se obtiene la *ley de la suma de las velocidades*

$$v = v' + V \quad (13 - 10)$$

Las ecuaciones (13 - 8) y (13 - 9) se conocen como la *transformación de Galileo*. El principio de la relatividad de Galileo requiere la invariancia de las leyes de la naturaleza respecto a esta transformación.

La completa equivalencia física de todos los sistemas inerciales de referencia demuestra al mismo tiempo que no existe ningún sistema “*absoluto*” que pueda preferirse a los demás.

13 - 5. Función de Lagrange de una partícula libre

Para determinar la forma de la función de Lagrange conviene tomar el caso sencillo de una partícula en movimiento libre respecto de un sistema inercial de referencia.

Como el espacio y el tiempo son uniformes, la función de Lagrange de una partícula libre no puede depender explícitamente ni del radio vector r de la partícula ni del tiempo t , sino de la relación entre ambas: su velocidad. Pero dada la isotropía del espacio, la función lagrangiana L tampoco puede depender del vector v . La única manera que L dependa de la velocidad pero no de la

² En 1905 Albert Einstein, mediante su teoría de la relatividad restringida, rechazó la noción que da el sentido común sobre el carácter absoluto del tiempo. En su teoría afirmó que el intervalo de tiempo (y de distancia) entre dos eventos depende del sistema de referencia del observador. Como Einstein lo expresara: “*Cada cuerpo de referencia tiene su propio tiempo particular. A menos que estemos hablando del cuerpo de referencia respecto del cual se hace la determinación del tiempo carece de sentido establecer el tiempo de un evento*”

orientación de ese vector es que sea una función del cuadrado de la velocidad. En este caso, depende sólo del valor absoluto de la velocidad. Como $\vec{v}^2 = v^2$

$$L = L(v^2)$$

De acuerdo con el principio de la relatividad de Galileo la función $L(v^2)$ deberá tener la misma forma en todos los sistemas inerciales de referencia. Por otra parte, al pasar de un sistema de referencia a otro, la velocidad de la partícula se transforma según la (13 – 10) de modo que $L(v^2)$ pasa a ser $L[(v + V)^2]$. Se puede demostrar que, si esta expresión fuera distinta de $L(v^2)$ debería ser de la forma

$$L = a v^2$$

La constante a se designa generalmente por $m/2$ con lo que, en definitiva, la función de Lagrange del punto material en movimiento libre se puede escribir de la forma

$$L = \frac{m v^2}{2} \quad (13 - 11)$$

La magnitud m se llama *masa* del punto material.

En virtud de la propiedad aditiva de la función de Lagrange, para los sistemas de puntos que no interactúan

$$L = \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} \quad (13 - 12)$$

Hemos visto que la función de Lagrange se puede multiplicar siempre por cualquier constante sin que influya en las ecuaciones de movimiento. Para la función (13 – 12) esta multiplicación se reduce a variar las unidades de medición de la masa, pero la relación entre las masas de las distintas partículas, que es lo único que tiene sentido físico real, permanece invariable al hacer esta transformación.

La masa no puede ser negativa. De acuerdo con el principio de mínima acción, para el caso del movimiento real de una partícula desde un punto 1 hasta otro punto 2, la integral

$$\int_1^2 \frac{m v^2}{2} dt$$

tiene un mínimo. Pero si la masa fuera negativa, tendríamos que para la trayectoria que sigue la partícula — alejándose primero rápidamente del punto 1 y acercándose después rápidamente al punto 2 — la integral de acción tomaría valores negativos que podrían ser tan grandes en valor absoluto como se quisiera, es decir, el resultado de la integración no sería un mínimo.

13 – 6. Función de Lagrange para un sistema de partículas

Consideremos ahora un sistema de partículas que interactúan, pero que no pueden intercambiar ni materia ni energía con el medio exterior; un sistema así recibe el nombre de *sistema aislado*. La acción mutua entre las partículas se puede definir añadiendo a la función de Lagrange de los puntos materiales que no interactúan (13 – 12) una función que dependa de las coordenadas y del carácter de la interacción entre ellas. Llamando $-U$ a esta función podemos escribir

$$L = \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} - U(r_1, r_2 \dots)$$

r_i es el radio vector del punto i -ésimo. La suma

$$\sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} = T$$

se llama *energía cinética* y la función U , *energía potencial* del sistema.

En resumen, la función de Lagrange L es

$$L = T - U \quad (13 - 13)$$

Conocida la función de Lagrange se puede plantear la ecuación de movimiento. Para una partícula a de ese sistema

$$L = \frac{m_a v_a^2}{2} - U(r_a)$$

Derivando L respecto de r_a a $v_a = cte$ en la (13 – 13)

$$\frac{\partial L}{\partial r_a} = - \frac{\partial U}{\partial r_a}$$

y derivando L respecto de v_a a $r_a = cte$ en la misma ecuación

$$\frac{\partial L}{\partial v_a} = m_a v_a$$

y

$$\frac{d}{d\tau} \frac{\partial L}{\partial v_a} = \frac{d}{d\tau} m_a v_a = m_a \frac{d}{d\tau} v_a$$

Reemplazando estos valores en la (13 – 14)

$$m_a \frac{dv_a}{d\tau} = -\frac{\partial U}{\partial r_a} \quad (13-15)$$

Esta es una forma de expresar la ecuación de Newton del movimiento. El primer miembro es un vector llamado la *fuerza* que actúa sobre la partícula a -ésima. La energía potencial U es una magnitud de la que sólo se pueden determinar diferencias. El procedimiento habitual consiste en asignarle energía potencial cero a la energía potencial entre dos partículas cuando la distancia que las separa tiende a infinito.

El producto $m_a v_a$ para una partícula a es un vector que se llama “*cantidad de movimiento*” y se designa usualmente con la letra p_a . Para un conjunto de partículas su cantidad de movimiento se expresa

$$p = \sum_a m_a v_a \quad (13-16)$$

Si el movimiento se describe mediante las coordenadas generalizadas q_i , las derivadas de la función de Lagrange respecto de las velocidades generalizadas

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

se llaman *cantidades de movimiento generalizadas* y las derivadas

$$F_i = \frac{\partial L}{\partial q_i}$$

se llaman *fuerzas generalizadas*

13 – 7. Ecuaciones de Hamilton

La formulación de las leyes de la Mecánica por medio de la función de Lagrange (y de las ecuaciones lagrangianas que de ella se deducen) presupone que la definición del estado mecánico de un sistema se realice dando sus coordenadas generalizadas y sus cantidades de movimiento generalizadas. Esto plantea el problema de hallar las ecuaciones del movimiento correspondientes a esta formulación.

Para pasar de un conjunto de variables independientes a otro se emplea la *transformación de Legendre* que, en este caso, se reduce a lo siguiente:

La diferencial total de la función de Lagrange como función de las coordenadas y velocidades es

$$dL = \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i$$

que se puede escribir

$$dL = \sum_i \dot{p}_i dq_i + \sum_i p_i d\dot{q}_i \quad (13 - 17)$$

Que, reordenada, queda de la forma

$$\sum_i p_i d\dot{q}_i = d\left(\sum_i p_i \dot{q}_i\right) - \sum_i \dot{q}_i dp_i$$

reemplazando esta expresión en la (13 -17) y cambiando los signos

$$d\left(\sum_i p_i d\dot{q}_i - L\right) = -\sum_i \dot{p}_i dq_i + \sum_i \dot{q}_i dp_i$$

Se puede demostrar que la cantidad que se encuentra bajo el signo diferencial representa la energía total del sistema. Esta energía expresada en función de las coordenadas y de las cantidades de movimiento recibe el nombre de *función de Hamilton*.

$$H(p, q, \tau) = \sum_i p_i d\dot{q}_i - L$$

o

$$H(p, q, t) = T + U \quad (13 - 18)$$

De la igualdad diferencial

$$dH = -\sum_i \dot{p}_i dq_i + \sum_i \dot{q}_i dp_i \quad (13 - 19)$$

se deducen las ecuaciones

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (13 - 20)$$

Estas son las ecuaciones del movimiento referidas a las variables p y q , conocidas como *ecuaciones de Hamilton*.

Mientras que las ecuaciones de Lagrange para un sistema de s partículas constituyen un sistema de s ecuaciones de segundo orden, las de Hamilton son un conjunto de $2s$ ecuaciones diferenciales

de primer orden para 2s funciones desconocidas. Por su sencillez formal y por su simetría, estas ecuaciones se llaman también *canónicas*.

Problemas

Regla básica sobre la resolución de problemas:

Cuando no sepa lo que está haciendo, hágalo nítidamente.

Primera Ley sobre la resolución de problemas:

Cuantas más formas distintas haya de resolver un problema, mayor es la probabilidad de que se llegue a resultados diferentes.

Corolarios:

1) *Si sólo hay una forma de resolver un problema, pero la solución puede comprobarse por sustitución, comprobarlo solo puede aumentar la probabilidad de que el problema estuviera mal resuelto.*

2) *La probabilidad de que un problema esté bien resuelto queda empañada por la certeza de que puede comprobarse que está mal resuelto.*

3) *Saber que un resultado puede ser comprobado, aumenta la probabilidad de que esté mal. Si no comprueba un resultado, hay una alta probabilidad de que esté bien.*

4) *La duda ofende.*

13.1. Considere la trayectoria de un proyectil que se dispara verticalmente a la superficie terrestre. Llámese Y a la dirección en que se desplaza y X la dirección horizontal. (a) Despreciando la fricción contra la atmósfera del proyectil, escriba la ecuación de Lagrange para el sistema y deduzca las dos ecuaciones canónicas que describen el movimiento del proyectil. (b) Desarrolle la función hamiltoniana H del sistema y obtenga las ecuaciones canónicas del movimiento. (Llame $q_1 = x$; $q_2 = y$)

Solución:

La función de Lagrange para el proyectil es:

$$L = T - U = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) + mgy$$

Expresión en la que g es la aceleración de la gravedad. La ecuación de Lagrange será

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

en la que $q_1 = x$ y $q_2 = y$

Para la ecuación en x encontramos

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} \quad \text{y} \quad \frac{\partial L}{\partial x} = 0$$

De modo que

$$\frac{d}{dt}(m\dot{x}) = 0$$

Para la ecuación en y encontramos

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{y}} = m\dot{y} \quad \text{y} \quad \frac{\partial L}{\partial y} = -mg$$

La función hamiltoniana es

$$H = T + U = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + mgy$$

Las ecuaciones canónicas estarán dadas por

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x}{m}, \quad \dot{p}_x = -\frac{\partial H}{\partial x} = 0$$

$$\dot{y} = \frac{\partial H}{\partial p_y} = \frac{p_y}{m}, \quad \dot{p}_y = -\frac{\partial H}{\partial y} = -mg$$

13.2. Demostrar que la energía cinética total de dos partículas de masas m_1 y m_2 puede ser escrita de la forma

$$T = \frac{1}{2} M V_{CM}^2 + \frac{1}{2} \mu v_R^2$$

expresión en la cual $M = m_1 + m_2$ es la masa total del sistema, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ es la masa reducida del sistema, V_{CM} es la velocidad del centro de masa y $v_R = v_1 - v_2$ es la velocidad de m_1 relativa a la de m_2 .

13 – 8. Álgebra de operadores

Un *operador* es una expresión matemática que cambia una función a otra de acuerdo con una regla. Supongamos que existe una función $w(x,y,z)$, el *operador* X sobre esa función se define por

$$X[w(x,y,z)] = Xw(x,y,z) \quad (13 - 21)$$

La función $w(x,y,z)$ se llama *operando* y el operador que actúa sobre la función transforma w en Xw . Por ejemplo el operador posición x es la misma variable x multiplicada por la función sobre la que actúe, otros operadores nada intuitivos son las derivadas y segundas derivadas. Otros ejemplos de operadores son:

Operador	Operando	Función resultante
$1 +$	$3x - y$	$1+3x - y$
d/dx	$3x^3 + 2x^2 - 5x - 4$	$9x^2 + 4x - 5$
$\int dz$	$\cos z$	$-\text{sen } z$
$3y \div$	$3y + 3$	$y / (y + 1)$
\log_{10}	100	2
\sqrt{u}	$4u^2$	$2u$

En muchos casos se utiliza el símbolo $\hat{}$ sobre el operador para distinguirlo de otras funciones.

Los operadores pueden combinarse por *adición*. Si $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$ son dos operadores aplicados a la *misma* función w , entonces

$$(\hat{\alpha} + \hat{\beta})w = \hat{\alpha}w + \hat{\beta}w \quad (13 - 22)$$

Como las nuevas funciones $\hat{\alpha}w$ y $\hat{\beta}w$ son simplemente funciones, está claro que la adición de operadores es conmutativa, es decir

$$(\hat{\alpha} + \hat{\beta})w = (\hat{\beta} + \hat{\alpha})w \quad (13 - 23)$$

Los operadores pueden combinarse por multiplicación de la siguiente manera

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) \quad (13 - 24)$$

Esta ecuación establece que para formar la función correspondiente a $\hat{\alpha}\hat{\beta}w$ debemos formar primero la función $\hat{\beta}w$ y entonces aplicar el operador $\hat{\alpha}$ sobre la nueva función.

Por ejemplo, supongamos que para la función $w(x,y,z)$

$$\hat{\alpha}w = xw \quad \hat{\beta}w = \partial w / \partial x$$

Entonces

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) = \hat{\alpha} \cdot \partial w / \partial x = x \partial w / \partial x \quad (13 - 25)$$

Sin embargo, notemos que

$$\hat{\beta}\hat{\alpha}w = \hat{\beta}(\hat{\alpha}w) = \hat{\beta}xw = \partial(xw) / \partial x = w + x \partial w / \partial x$$

En general, no siempre la multiplicación de operadores es conmutativa y suele ocurrir que

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w \neq \hat{\beta}\hat{\alpha}w$$

Se define un *conmutador* γ por

$$\gamma = \hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}$$

Para nuestro ejemplo

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})w = -w$$

Si para cualquier función w

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})w = 0 \quad (13 - 26)$$

Entonces los operadores son conmutativos

Las propiedades conmutativas de los operadores mecánico - cuánticos son de gran importancia para establecer las propiedades de un sistema.

De la (13 -24) se desprende que

$$\hat{\alpha}^2 w = \hat{\alpha}(\hat{\alpha}w) \quad (13 - 27)$$

Si un operador $\hat{\alpha}$ es tal que al operar sobre dos operandos diferentes v y w se satisface la relación

$$\hat{\alpha}(c_1 v + c_2 w) = c_1 \hat{\alpha}v + c_2 \hat{\alpha}w \quad (13 - 28)$$

donde c_1 y c_2 son constantes, se dice que el operador es *lineal*. Por ejemplo, si el operador es $\hat{\alpha} = \partial / \partial x$, entonces

$$\frac{\partial}{\partial x}(c_1 v + c_2 w) = c_1 \frac{\partial v}{\partial x} + c_2 \frac{\partial w}{\partial x}$$

Por lo tanto, el operador diferencial es lineal. *Todos los operadores en Mecánica Cuántica son lineales.*

Como ejemplo de operador *no lineal* podemos mencionar $\hat{\alpha} f = e^f$ y $\hat{\alpha} g = e^g$ ya que para

$$\hat{\alpha}(c_1 f + c_2 g) = e^{c_1 f + c_2 g} \neq c_1 e^f + c_2 e^g$$

Son funciones *linealmente independientes* aquellas para las cuales no existe ningún operador que transforme una en otra.

Se llaman operadores *neutros* o *unitarios* aquellos que aplicados a una función dan la misma función. Por ejemplo si

$$\hat{\alpha} = \frac{\partial}{\partial u} \quad \text{y} \quad u = e^u$$

$$\frac{\partial}{\partial u} e^u = e^u$$

Aquellos operadores que aplicados a una función dan cero se llaman operadores *nulos*.

Los operadores no sólo se aplican en el campo de los números reales sino también en el de los números complejos. Es particularmente importante el operador

$$\hat{\alpha} f_i = k_i f_i i \quad \text{donde} \quad i = \sqrt{-1}$$

Un operador que se emplea frecuentemente en Mecánica Cuántica es uno diferencial que está asociado al momento lineal a lo largo de cualquier coordenada cartesiana q . Este operador es

$$\hat{p}_q = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$$

en el que h es la constante de Planck.

13 – 9. Valores propios y funciones propias

Cuando se aplica un operador $\hat{\alpha}$ a una función f y se obtiene

$$\hat{\alpha} f = k f$$

donde k es una constante, entonces k se denomina *valor propio de la función f* y f se denomina *función propia del operador $\hat{\alpha}$* .

Cuando los valores propios para dos funciones propias distintas son iguales entre sí se dice que el valor está *degenerado*.

Se puede demostrar que *cuando dos operadores son conmutables, cualquier función propia para uno de ellos también es función propia para el otro*. Un aspecto importante de los operadores conmutables es el siguiente: si los operadores de dos observables³ son conmutativos entonces los dos observables tienen valores precisos. Recíprocamente, si los dos operadores no conmutan es imposible para ambos observables tener valores precisos en forma simultánea. Esta es la base del *principio de incertidumbre* de Heisenberg.

Problemas

13.3. Identifique cuales de las siguientes funciones son funciones propias del operador d/dx : (a) e^{ikx} ; (b) $\cos kx$; (c) k ; (d) $e^{-\alpha x^2}$. Para las funciones propias que halle, suministre los respectivos valores propios.

Solución:

En cada caso debe aplicarse el operador \hat{A} sobre la función φ . Si el resultado es del tipo $w\varphi$ donde w es una constante, entonces φ es una función propia del operador \hat{A} y w es el valor propio de la función.

$$(a) \frac{d}{dx} e^{ikx} = ik e^{ikx} \quad \text{Sí, valor propio } ik$$

$$(b) \frac{d}{dx} \cos kx = -k \operatorname{sen} kx \quad \text{No}$$

$$(c) \frac{d}{dx} k = 0 \quad \text{Sí, valor propio } 0$$

$$(d) \frac{d}{dx} e^{-\alpha x^2} = -2\alpha x e^{-\alpha x^2} \quad \text{No}$$

13.4. Cuales de las funciones del problema anterior son funciones propias de d^2/dx^2

Solución:

$$(a) \frac{d^2}{dx^2} e^{ikx} = -k^2 e^{ikx} \quad \text{Sí, valor propio } -k^2$$

³ *Observables* son aquellas variables vinculadas al movimiento de un sistema que se pueden observar, (por ejemplo, la posición es un observable, en cambio, el tiempo no lo es).

$$(b) \frac{d^2}{dx^2} \cos kx = -k^2 \cos kx \quad \text{Sí, valor propio } -k^2$$

$$(c) \frac{d^2}{dx^2} k = 0 \quad \text{Sí, valor propio } 0$$

$$(d) \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha x^2} = (-2\alpha + 4\alpha^2 x^2) e^{-\alpha x^2} \quad \text{No}$$

13.5. Determine los conmutadores de los siguientes pares de operadores (a) d/dx y x (b) d/dx y x^2 (c) x^3 y p_x

Solución:

Llamando $w(x, y, z)$ a la función sobre la cual se aplica los operadores $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$

$$(a) \quad \hat{\alpha}w = \frac{d}{dx} w \quad \text{y} \quad \hat{\beta}w = xw$$

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) = \frac{d}{dx}(xw) = w + x \frac{d}{dx} w$$

$$\hat{\beta}\hat{\alpha}w = \hat{\beta}(\hat{\alpha}w) = x \frac{d}{dx} w$$

Por lo tanto

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})w = w + x \frac{d}{dx} w - x \frac{d}{dx} w = w$$

$$\gamma = (\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}) = 1$$

$$(b) \quad \hat{\alpha}w = \frac{d}{dx} w \quad \text{y} \quad \hat{\beta}w = x^2 w$$

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) = \frac{d}{dx}(x^2 w) = 2xw + x^2 \frac{d}{dx} w$$

$$\hat{\beta}\hat{\alpha}w = \hat{\beta}(\hat{\alpha}w) = x^2 \frac{d}{dx} w$$

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})w = 2xw + x^2 \frac{d}{dx}w - x^2 \frac{d}{dx}w = 2xw$$

$$\gamma = (\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}) = 2x$$

$$(c) \quad \hat{\alpha}w = x^3w ; \quad \hat{\beta}w = p_x w \quad \text{y} \quad p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) = x^3 \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}w$$

$$\hat{\beta}\hat{\alpha}w = \hat{\beta}(\hat{\alpha}w) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}(x^3w) = \frac{\hbar}{i} \left(x^3 \frac{d}{dx}w + 3x^2w \right)$$

$$= x^3 \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}w + 3 \frac{\hbar}{i} x^2w$$

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})w = \left(x^3 \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} - x^3 \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} - 3 \frac{\hbar}{i} x^2w \right)w$$

$$= -3 \frac{\hbar}{i} x^2w$$

$$\gamma = (\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}) = -3 \frac{\hbar}{i} x^2$$

13 – 10. El operador hamiltoniano

Una de las innovaciones de la Mecánica Cuántica fue utilizar las ecuaciones de la Mecánica Clásica para transformarlas en operadores.

La forma clásica de la energía cinética de un punto material se escribe

$$E_{CINETICA} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

v es el vector velocidad y p la cantidad de movimiento. Considerando las componentes del vector velocidad en las tres dimensiones del espacio, la ecuación anterior puede escribirse

$$E_{CINETICA} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

Cuando en Mecánica Cuántica se quiere analizar la energía cinética de una partícula a través de las características de la onda a ella asociada se utiliza un operador \hat{T}

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)$$

En correspondencia con el momento lineal p_x de la Mecánica Clásica, en Mecánica Cuántica se usa un operador del momento lineal

$$\hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

de donde

$$\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

En consecuencia, el operador de la energía cinética es

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

o

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

Este operador nos indica que realicemos la operación de tomar las segundas derivadas parciales de alguna función, multiplicarlas por $-\hbar^2/2m$ y sumarlas.

En Mecánica Cuántica, en lugar de emplear la *función de Hamilton*:

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = T + U \quad (13-18)$$

para establecer el valor de la energía de una partícula, se utiliza el *operador de Hamilton*

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$$

En particular, si se trata de establecer la energía total⁴ de una partícula a través de una función de onda ψ asociada

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi + \hat{U}\Psi$$

⁴ Excluyendo la energía relativista debida a la masa de la partícula.

El operador

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla^2$$

se llama operador *nabla cuadrado* u *operador laplaciano* de la función. Por tanto, si consideramos una función Ψ

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + \hat{U}\Psi$$

Si la energía total de esa partícula es función del tiempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + \hat{U}\Psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (1-29)$$

Esta es la *ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo*.

13 – 11. Operadores hermíticos

Si al aplicar un operador \hat{A} a dos funciones propias del mismo Φ_n y Φ_k se cumple

$$\Phi_n[\hat{A}(\Phi_k^*)] = \Phi_n^*[\hat{A}(\Phi_k)]$$

en la que Φ_n^* es el complejo conjugado de Φ_n y Φ_k^* es el complejo conjugado de Φ_k , se dice que el operador \hat{A} es *hermítico*.

Si las funciones Φ_n y Φ_k fuesen funciones diferenciales de una cierta variable x , se deberá cumplir

$$\int \Phi_n[\hat{A}(\Phi_k^*)]dx = \int \Phi_n^*[\hat{A}(\Phi_k)]dx$$

siempre que la integración se efectúe en el mismo intervalo.

Un aspecto esencial de la ecuación de Schrödinger es que la energía E de una partícula calculada a partir de la función de onda ψ asociada a la misma debe ser una cantidad real. Esto exige que $E = E^*$. Más adelante veremos que la energía de esa partícula está dada por

$$E = \int \Psi^*(\hat{H}\Psi)d\tau$$

y

$$E^* = \int \Psi (\hat{H}\Psi^*) d\tau$$

Por la condición $E = E^*$ se debe cumplir que

$$\int \Psi^* (\hat{H}\Psi) d\tau = \int \Psi (\hat{H}\Psi^*) d\tau$$

Por lo tanto, el operador hamiltoniano es un operador hermítico.

Los valores propios de los operadores hermíticos son *cantidades reales*.

En Mecánica Cuántica sólo se trata con operadores hermíticos.

13 – 12. Funciones de buen comportamiento

Los operadores que, como el hamiltoniano, se expresan como derivadas parciales de segundo orden plantean el problema de su integración. Se dice que una función es de *buen comportamiento* si es de cuadrado integrable. Uno de los requisitos fundamentales en Mecánica Cuántica es que las funciones de onda asociadas a las partículas deben ser de buen comportamiento. Una función como

$$\hat{H}\Psi = \hat{T}\Psi + \hat{U}\Psi = E\Psi$$

tiene, por sí misma, una variedad de soluciones que dependen de la naturaleza de la función potencial. Además de ser de buen comportamiento, requiere de otras condiciones restrictivas, como ser, que tenga valores reales únicos en cada punto del sistema, que la función sea continua y que sus derivadas también sean continuas (excepto en un número finito de puntos).

Problema

13.6. Indique cuáles de las siguientes funciones son de buen comportamiento. Para cada una que considere que no lo es, de una razón

a) $y = x$

b) $y = x^2$

c) $y = \text{sen}(x)$

d) $y = \text{exp}(-x)$

e) $y = \text{exp}(-x^2)$

Solución:

a) No; ya que $x \rightarrow \pm \infty$, $y \rightarrow \pm \infty$

b) No; ya que $x \rightarrow \pm \infty$, $y \rightarrow \pm \infty$

c) Sí; *y es finita*, *y* es una función continua, y dy/dx es una función continua.

d) No; ya que $x \rightarrow -\infty$, $y \rightarrow +\infty$

e.) Sí; *y es finita*, *y* es una función continua, y dy/dx es una función continua.

13.7. Decida si cada una de las siguientes funciones son cuadráticamente integrables (*b* y *c* son constantes positivas):

1) e^{-cx^2} 2) e^{-bx} 3) $\frac{1}{x}$ 4) $\frac{1}{|x|^{1/4}}$

Solución

1) De la Tabla de integrales, encontramos que

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx \quad (\text{con } a > 0)$$

y

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{\pi^{1/2}}{2a^{1/2}}$$

Haciendo $a = 2c$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-2cx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2c}}$$

La integral es finita y de cuadrado integrable.

2) No. La integral del cuadrado de esta función es infinita.

$$3) \text{ No. } \int_{-\infty}^{\infty} x^{-2} dx = \int_{-\infty}^0 x^{-2} dx + \int_0^{\infty} x^{-2} dx = -x^{-1} \Big|_{-\infty}^0 - x^{-1} \Big|_0^{\infty} = \infty - 0 - (0 - \infty) = \infty$$

4) No. Para $x < 0$; $|x| = -x$ (el valor absoluto de un número negativo es positivo). Luego, al integrar el cuadrado de la función entre $-\infty$ e ∞ , puede escribirse

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(-x)^{1/2}} dx = \int_{-\infty}^0 \frac{1}{(-x)^{1/2}} dx + \int_0^{\infty} \frac{1}{(-x)^{1/2}} dx = -2(-x)^{1/2} \Big|_{-\infty}^0 + 2x^{1/2} \Big|_0^{\infty} = 0 - (-2)(\infty) + 2(\infty) - 0 = \infty$$

13 – 13. El oscilador armónico

En Mecánica Cuántica, se suelen presentar algunos ejemplos típicos en los cuales se pueden establecer las ecuaciones de movimiento de observables dinámicos mediante la utilización de operadores. Uno de ellos es el ejemplo del oscilador armónico.

Se dice que existe movimiento armónico cuando un sistema vibra alrededor de una configuración de equilibrio. La condición necesaria para que haya tal movimiento es que exista una fuerza recuperadora que actúe llevando al sistema a su configuración de equilibrio cuando está distorsionado. En el caso especial de un movimiento armónico simple en el cual una partícula se desplaza en uno y otro sentido a lo largo de un cierto eje x sin que haya disipación de energía, la fuerza de recuperación (F) es proporcional al desplazamiento de la partícula respecto de su posición de equilibrio (x). Esto se expresa mediante la llamada *ley de Hooke*

$$F = -kx$$

La energía potencial se obtiene de $F = -\partial U_{x,t}/\partial x$. En este caso es

$$U_{x,t} = \frac{1}{2} kx^2 \quad (13 - 30)$$

y como la energía cinética es

$$T = \frac{p_x^2}{2m} \quad (13 - 31)$$

La ecuación de Hamilton para la energía total de la partícula sometida a este movimiento armónico simple será

$$H = \frac{1}{2} kx^2 + \frac{p_x^2}{2m} \quad (13 - 32)$$

El operador hamiltoniano se obtiene reemplazando p_x por $(h/2\pi i)(\partial/\partial x)$

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (13-33)$$

y la ecuación de Schrödinger para el sistema es

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \Psi = E\Psi \quad (13-34)$$

La solución de esta ecuación incluye el uso de *polinomios hermíticos*. Sólo se obtienen soluciones cuando la energía total tiene un valor dado por la ecuación

$$E_\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k_h}{m}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (13-35)$$

ν (upsilon) es un número llamado *número cuántico vibracional* que sólo puede tener valores enteros 0, 1, 2, ...

La ecuación (13-35) también se suele expresar

$$E_\nu = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (13-36)$$

ν_0 es $(1/2\pi) (k_h/m)^{1/2}$ y se llama *frecuencia natural* del oscilador armónico. Se puede observar de esta ecuación que los niveles de energía cuantizada para el oscilador armónico son equidistantes. Una característica muy importante es que la energía más baja posible que corresponde a $\nu = 0$ es igual a

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 \quad (13-37)$$

Aquí se ponen en evidencia las diferencias entre la Mecánica Clásica y la Mecánica Cuántica.

Si, por ejemplo, se considera la interacción entre los átomos de una molécula diatómica, la teoría clásica permite que entre ambos átomos no exista vibración alguna. Por el contrario, en Mecánica Cuántica dos átomos vinculados en una molécula no pueden permanecer siempre a la misma distancia sino que deben experimentar vibraciones respecto de ciertas posiciones de equilibrio acercándose y alejándose mutuamente. Inclusive a la temperatura del cero absoluto la vibración de cada átomo sigue ocurriendo con una energía dada por la (13-39). Esta se llama *energía del punto cero*⁵

⁵ Desde el punto de vista ondulatorio, la radiación electromagnética es una oscilación armónica. De acuerdo con lo que acabamos de analizar inferimos que, por el sólo hecho de propagarse en el espacio, la radiación electromagnética

Problema

13.8. Calcular la energía del punto cero de un oscilador armónico consistente en una partícula de masa $2,33 \times 10^{-26} \text{ kg}$ y constante de fuerza 155 N m^{-1} .

Solución:

La energía del oscilador armónico está dada por

$$E_\nu = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

ν_0 es $(1/2\pi) (k_h/m)^{1/2}$ y se llama *frecuencia natural* del oscilador armónico. En el estado fundamental $\nu = 0$ y

$$E_0 = \frac{1}{4\pi} h \left(\frac{k_h}{m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4\pi} 6,626 \times 10^{-34} \left(\frac{155}{2,33 \times 10^{-26}} \right)^{1/2} = 4,30 \times 10^{-21} \text{ J}$$

13 – 14. El desarrollo de la Mecánica Cuántica

En 1925, Werner Heisenberg desarrolló por primera vez los principios de la Mecánica Cuántica mediante un sistema que incluía matrices. Un año antes, Louis de Broglie había predicho que los electrones y otras partículas presentaban propiedades ondulatorias, — lo que sería confirmado en 1927 por los experimentos de Davisson y Germer sobre la difracción de electrones. Este concepto condujo a Erwin Schrödinger a desarrollar un sistema de Mecánica ondulatoria que posteriormente demostró que era matemáticamente equivalente a la Mecánica de matrices de Heisenberg. Schrödinger utilizó un método más versátil al formular la Mecánica Cuántica basándose en diversos

está asociada a este tipo de energía aún en el cero absoluto y en el vacío. Es por ello que a la energía del punto cero se la llama también *energía del vacío*. La energía del vacío fue predicha en 1948 por el científico holandés Hendrick B. G. Casimir quien afirmó que al hacer el vacío entre dos placas suficientemente próximas de un capacitor cargado, la energía del punto cero provocaría su descarga. Este fenómeno se conoce como “efecto Casimir” y fue confirmado experimentalmente por Steven K. Lamoreaux (*Physical Review Letters*, Vol. 78, No.1, pages. 5-8; January 6, 1997).

Se especula que la energía del vacío puede tener efecto no sólo sobre las partículas microscópicas sino que es la responsable de una variedad de fenómenos que ocurren en el Universo. Así, por ejemplo, Andrei Sajarov consideró que podía ser la causa de la fuerza de gravedad. Otros científicos han formulado la hipótesis que esa energía puede ser la causante de la creación de materia en el vacío.

A la fecha, varios centros de investigación (Lockheed Palo Alto Research Laboratory, Institute for Advanced Studies in Austin, Texas, Los Álamos National Laboratory, y otros) están abocados a encontrar un aprovechamiento práctico de la energía del punto cero.

postulados que incluyen reglas para construir *operadores mecánico - cuánticos*. El más importante de estos es el operador que se relaciona con la energía y que se conoce como *operador hamiltoniano* y que se simboliza con \hat{H} . En este caso la energía E se obtiene resolviendo la ecuación diferencial

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Al aplicar esta ecuación a átomos o moléculas sólo es posible resolverla para ciertos valores de la energía E y por ello se dice que la energía está *cuantizada*. La ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial de segundo orden. Sólo ciertas funciones, llamadas funciones de onda, son sus soluciones posibles. De esta manera, como resultado de una ecuación aparece la cuantización. Las funciones que son soluciones de la ecuación de Schrödinger tienen un significado especial: al elevarlas al cuadrado (o si son complejas, al multiplicarlas por sus respectivos complejos conjugados), se obtiene la *densidad de probabilidad* de que la partícula a la cual la función de onda está asociada esté presente en una determinada región pequeña del espacio.



Tres de los "padres" de la Mecánica Cuántica: Werner Karl Heisenberg (1901 - 1976), Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie (1892 - 1987) y Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887 - 1961).

Los principios de la Mecánica Cuántica permiten resolver diversos problemas dinámicos de observables físicos que se estudian en los cursos de Física moderna: la partícula en una caja, el oscilador armónico, el electrón en el átomo de hidrógeno, etc.

13 - 15. Postulados de la Mecánica Cuántica.

Desde el punto de vista histórico, la Mecánica Cuántica se desarrolló por analogía con la teoría ondulatoria clásica de la radiación electromagnética. Hoy en día se la estudia sobre la base de un

número reducido de postulados. A partir de estos postulados se derivan, por vía deductiva, consecuencias observacionales que pueden contrastarse exitosamente con los datos experimentales.

Postulado I.

El estado físico de una partícula, o de un sistema de partículas, se describe completamente mediante una función de onda apropiada $\Psi_{(x,y,z,t)}$

Esta función $\Psi_{(x,y,z,t)}$ contiene toda la información que se puede obtener acerca del sistema.

Postulado II

Toda variable dinámica⁶ que corresponda a una cantidad física observable (energía potencial, cantidad de movimiento, etc.) puede representarse por un operador lineal hermítico.

En la tabla 13 –1 se dan los operadores más comunes en Mecánica Cuántica derivados de expresiones clásicas.

La función $\Psi_{(x,y,z,t)}$ debe ser una función de buen comportamiento, continua y cuadráticamente integrable.

Los valores posibles de toda variable dinámica son los valores propios de la función de onda $\Psi_{(x,y,z,t)}$ propia de su operador mecánico-cuántico y se obtienen resolviendo la respectiva ecuación de Schrödinger, teniendo en cuenta las condiciones limitantes.

Postulado III

Los únicos valores posibles que pueden resultar de un observable físico G son los autovalores de la función $\hat{G}\Psi_i = g_i\Psi_i$ donde $g_i \in R$ y \hat{G} representa el operador sobre una propiedad física como las que se ejemplifican en la Tabla 13 –1. Los valores propios g_i que se obtienen resolviendo la ecuación representan todos los valores posibles de una medición individual de esa propiedad. Por ejemplo, la solución de la ecuación de la energía

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

proporciona todos los valores posibles de la energía para un sistema dado.

⁶ *Variable dinámica* es cualquier magnitud física asociada a un sistema en movimiento, por ejemplo, energía, velocidad, posición, momento lineal, aceleración, etc.

Variable clásica	Operador de Mecánica Cuántica	Operación
Posición x	\hat{x}	x
Momento lineal p_x	\hat{p}_x	$\frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)$
Momento angular L_z (rotación alrededor de un eje Z)	\hat{L}_z	$\frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} \right)$
Energía cinética T	\hat{T}	$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2$
Energía potencial $U_{(x,y,z)}$	\hat{U}	U (multiplicación)
Sistema dependiente del tiempo $E = T + U$	\hat{E}	$-\frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)$
Energía Total $E = T + U$ (Sistema conservador) H (hamiltoniano)	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$	$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + U$

Tabla 13 – 1. Operadores de Mecánica Cuántica

Postulado IV

Si \hat{G} es un operador que representa a un observable físico, entonces aquellas funciones propias de G forman un conjunto completo

Un conjunto de funciones $g_1, g_2, \dots, g_n, \dots$ se dice que es un *conjunto completo*, si cualquier función f que sea de buen comportamiento y que cumpla con las mismas condiciones limitantes que las g_i puede desarrollarse como una combinación lineal de esas funciones g_i , según $f = \sum c_i g_i$.

13 – 16. Teorema del desarrollo

El Postulado II establece que el operador lineal que representa a una cantidad física observable es hermítico.

La propiedad hermítica de los operadores de la Mecánica Cuántica conduce a un resultado importante. Consideremos dos funciones propias Ψ_n y Ψ_k del operador hamiltoniano, entonces

$$\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n \quad \text{y} \quad \hat{H} \Psi_k = E_k \Psi_k \quad (13-40)$$

Tomemos el complejo conjugado de la segunda función de la ecuación (13 –40), $(\hat{H}\Psi_k)^* = E_k\Psi_k^*$ y multiplicamos la primera ecuación por Ψ_k^* y la segunda por Ψ_n . Integramos ambas ecuaciones resultantes sobre todo el espacio

$$\int \Psi_k^* \hat{H} \Psi_n d\tau = E_n \int \Psi_n \Psi_k^* d\tau$$

$$\int \Psi_n (\hat{H}\Psi_k)^* d\tau = E_k \int \Psi_n \Psi_k^* d\tau$$

Restando estas dos ecuaciones y transponiendo términos

$$(E_n - E_k) \int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = \int \Psi_k^* \hat{H} \Psi_n d\tau - \int \Psi_n (\hat{H}\Psi_k)^* d\tau$$

La propiedad hermítica establece que

$$\int \Psi_k^* \hat{H} \Psi_n d\tau = \int \Psi_n (\hat{H}\Psi_k)^* d\tau \quad (13 - 41)$$

Por lo tanto

$$(E_n - E_k) \int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = 0 \quad (13 - 42)$$

Si $E_n \neq E_k$

$$\int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = 0 \quad k \neq n \quad (13 - 43)$$

La ecuación (13 –43) se conoce como *relación de ortogonalidad*. Dos funciones propias de todo operador hermítico son *ortogonales*

El concepto de ortogonalidad puede obtenerse por extensión a partir del concepto de ortogonalidad de dos vectores ordinarios en el espacio tridimensional. Si las componentes x , y , z de los vectores son a_x , a_y , a_z y b_x , b_y , b_z , la condición de ortogonalidad es

$$a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z = 0$$

o, recordando que el producto escalar de dos vectores mutuamente perpendiculares es 0

Si $k = n$ la condición de normalización es

$$\int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = 1 \quad (13-44)$$

Las condiciones se escriben usualmente

$$\int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = \delta_{kn} \quad (13-45)$$

donde la función δ_{kn} se denomina *delta de Kronecker* y se define por

$$\delta_{kn} = 1 \quad \text{si} \quad n = k$$

$$\delta_{kn} = 0 \quad \text{si} \quad n \neq k$$

El conjunto de funciones Ψ_i que satisfacen la ecuación (13 - 45) se denomina *conjunto ortonormal*. Esta propiedad de las funciones propias de los operadores hermíticos permite desarrollar una función arbitraria en el dominio de definición del conjunto ortonormal en función de los miembros de ese conjunto.

Supongamos que f es una función arbitraria en el dominio del conjunto ortonormal. Entonces, para una ecuación

$$\hat{G}\Psi_n = g_n \Psi_n$$

la función f arbitraria puede expresarse como una serie de coeficientes constantes c_n (que pueden ser reales o imaginarios)

$$f = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n \quad \forall f; c_n \in \mathbb{C} \quad (13-46)$$

Para determinar los coeficientes de esta serie multiplicamos por Ψ_k^* e integramos en todo el espacio de modo que

$$\int \Psi_k^* f d\tau = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \int \Psi_n \Psi_k^* d\tau$$

Por la ecuación (13 - 45) esto se transforma en

$$\int \Psi_k^* f d\tau = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \delta_{kn}$$

⁷ Si el resultado de la integral fuese un cierto número $b \neq 1$, basta dividir la función de onda y su conjugada por \sqrt{b} . La nueva función es también función propia del operador hamiltoniano y queda normalizada.

De acuerdo con las propiedades de δ_{kn} la suma del lado derecho se reduce a un término único c_k , tenemos así para los coeficientes

$$c_k = \int \Psi_k^* f d\tau \quad (13 - 47)$$

Esta manera sencilla y selecta de desarrollar una función a partir de un conjunto ortonormal es muy usada en Mecánica Cuántica.

Problema:

13.9. Demostrar que las funciones $e^{in\phi}$ en la que $n = 0 \pm 1 \pm 2, \dots$ forman un conjunto ortogonal en el intervalo $0 \leq \phi \leq 2\pi$

Solución:

Dada la ecuación

$$\int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = \delta_{kn} \quad (13 - 45)$$

donde la función δ_{kn} es la denominada *delta de Kronecker*, definida por

$$\delta_{kn} = 1 \quad \text{si} \quad n = k$$

$$\delta_{kn} = 0 \quad \text{si} \quad n \neq k$$

El conjunto de funciones Ψ_n que satisfacen la ecuación (13 - 45) se denomina *conjunto ortonormal* u *ortogonal*

Para nuestro problema, la condición de ortogonalidad en el intervalo citado es que para $m \neq n$

$$\int_0^{2\pi} (e^{in\phi})^* e^{im\phi} d\phi = 0$$

Evaluando la integral, se encuentra que

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-n)\phi} d\phi = \frac{1}{i(m-n)} [e^{i(m-n)2\pi} - 1]$$

Pero como $m \neq n$ resulta que $m - n \neq 0$ ya que

$$e^{i(m-n)2\pi} = \cos(m-n)2\pi + i \operatorname{sen}(m-n)2\pi$$

La ortogonalidad surge del hecho que el coseno de cualquier múltiplo entero de 2π es 1 mientras que el seno de cualquier múltiplo entero de 2π es 0. Por lo tanto $e^{i(m-n)2\pi} = 1$ y $[e^{i(m-n)2\pi} - 1] = 0$; con lo que la integral, efectivamente, vale 0.

Postulado V

El valor medio de un observable físico G en un sistema descrito por una función de estado $G = \Psi(q,t)$ es

$$\langle G \rangle = \int \Psi^* \hat{G} \Psi d\tau$$

Postulado VI

La evolución temporal de un sistema mecánico – cuántico (no perturbado) viene dado por

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad \text{para } \Psi(q_i, t)$$

Si la función de onda es independiente del tiempo

$$\hat{H} \Psi(q) = E \Psi(q)$$

Esto es simplemente decir que la función de onda está dada por la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar}{8\pi^2 m} \nabla^2 + U(x, y, z, t) \right] \Psi = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Usualmente se agrega otro postulado

Cuando se efectúan determinaciones para un gran número de partículas el valor medio \bar{A} o el valor esperado $\langle A \rangle$ de un observable se obtiene mediante la ecuación:

$$\bar{A} = \langle A \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d\tau} \quad (13 - 48)$$

donde \hat{A} es el operador correspondiente al observable A . Si las funciones de onda están normalizadas, el denominador de la (13 – 48) es 1 y

$$\bar{A} = \langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \quad (13-49)$$

Problema:

13.10. Sabiendo que la función de onda para el estado 1s del átomo de hidrógeno es

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

y que la función potencial es

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Calcular el valor medio de la energía potencial del estado fundamental del átomo de hidrógeno

Solución:

El valor medio de la energía potencial surge de la expresión

$$\langle U \rangle = \int \Psi^* \hat{U} \Psi d\tau$$

Siendo la función potencial

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Como esta función está expresada por el radio vector y no por las coordenadas cartesianas, debemos pasar a coordenadas polares y

$$d\tau = r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr$$

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= \int \Psi^* \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi dr = \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \int_0^{\infty} r e^{-2r/a_0} dr \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \end{aligned}$$

como las dos últimas integrales valen 4π

$$\begin{aligned}
 \langle U \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) 4\pi \int_0^\infty r e^{-2r/a_0} dr = \\
 &= \frac{1}{\pi a_0^3} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) 4\pi \left(\frac{a_0}{2} \right)^2 \\
 &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}
 \end{aligned}$$

13 – 17. Partícula en una caja unidimensional

Uno de los ejemplos típicos donde se muestra que la energía de una partícula confinada en una región espacial y en movimiento está cuantizada, es el de la partícula en una caja. Si bien una partícula en una caja se puede mover en todas direcciones, para facilitar el estudio de cómo encontrar la función de onda que describe sus propiedades, se analiza el movimiento unidimensional. Es decir, se supone que la partícula se mueve a lo largo de un cierto eje x en un intervalo $0 \leq x \leq L$ comprendido por la longitud lateral de la caja. (Figura 13 – 2)

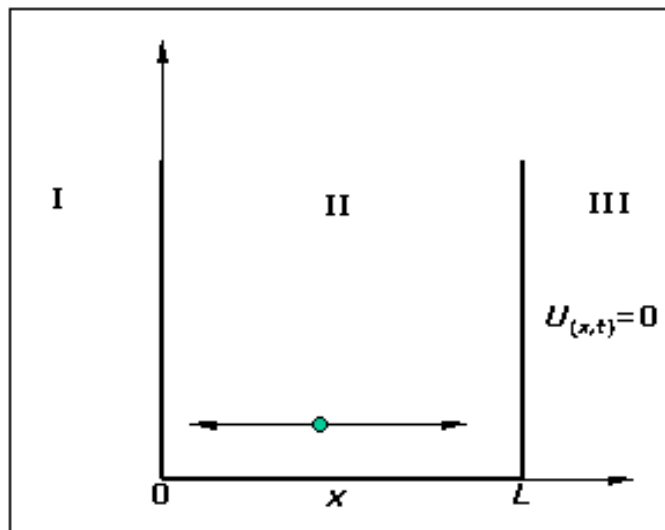


Figura 13 – 2. Representación del movimiento unidimensional de una partícula en una caja de paredes rígidas, altura infinita y espesor puntual

Las paredes de la caja se consideran perfectamente rígidas (indeformables) pero de espesor puntual. Las paredes laterales de la caja se consideran de altura infinita lo que hace que la partícula esté confinada (si la altura de la pared fuese finita, actuaría como “barrera de potencial” y podría ser atravesada por la partícula gracias al llamado *efecto túnel*). Se supone que no existen campos

externos que actúen sobre la partícula. En consecuencia, el potencial en el interior de la caja es nulo en todos sus puntos.

El Postulado I establece que el estado físico de la partícula se define por una cierta función de onda $\Psi(x,y,z)$.

El Postulado II nos dice que una variable dinámica, por ejemplo la energía de la partícula, puede calcularse mediante una ecuación en la que un operador hermítico lineal opera sobre dicha variable. En nuestro caso se plantea la ecuación

$$\hat{H}\Psi_{(x)} = E_{(x)}\Psi_{(x)} \quad (13 - 50)$$

que hay que resolver.

Resolver analíticamente un sistema implica conocer las funciones de onda y las energías asociadas. Mientras que en la Mecánica Clásica se emplea para ello la ecuación de Hamilton $H = T + U$ la ecuación que se plantea es

$$H = T = \frac{p_x^2}{2m} \quad (U = 0 \text{ por las condiciones impuestas})$$

En Mecánica Cuántica, debemos reemplazar el momento lineal p_x por el *operador del momento lineal* \hat{p}_x

$$\hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)$$

de donde

$$\hat{p}_x^2 = -\frac{h^2}{4\pi^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)$$

y, debemos reemplazar H por el *operador hamiltoniano* \hat{H}

$$\hat{H} = \left(\frac{1}{2m} \right) \left(-\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (13 - 51)$$

Llevando esta expresión a la (13 -50)

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2 \Psi_{(x)}}{\partial x^2} = E_{(x)} \Psi_{(x)}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi_{(x)}}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m E_{(x)}}{h^2} \Psi_{(x)} = 0 \quad (13-52)$$

Esta es una ecuación diferencial de segundo orden del tipo

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + c^2 f(x) = 0 \quad (13-53)$$

cuya solución general es del tipo

$$f(x) = A \cos \omega x + B \sin \omega x \quad (13-54)$$

Para nuestro caso particular

$$\omega = \frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} \quad (13-55)$$

es solución de la función

$$\Psi_{(x)} = A \cos \omega x + B \sin \omega x \quad (13-56)$$

Sólo que queda por determinar los valores de las constantes A y B . Si bien ω surge de una tabla de integrales, los valores de A y B sólo se pueden hallar analizando los aspectos físicos del problema.

En el exterior de la caja (zonas I y III del gráfico de la Figura 13-2), la probabilidad de encontrar a la partícula es nula con lo que su energía (que es la cinética) es también nula y podemos escribir $\Psi_I = 0$ y $\Psi_{III} = 0$.

Una de las condiciones que debe cumplir la función de onda de buen comportamiento es de ser continua. Si el espesor de las paredes es puntual y en las caras exteriores de las paredes $\Psi = 0$ tendremos que, por esa condición de continuidad, en $x = 0$ y en $x = L$ la función de onda también vale cero. Explicitando el valor de ω dado por la (13-55)

$$\Psi_{(x)} = A \cos \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} x \right] + B \sin \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} x \right] \quad (13-57)$$

Esto implica que para $x = 0$

$$A \cos \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} x \right] = 0 \quad (13-58)$$

$$B \sin \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} x \right] = 0 \quad (13-59)$$

Siendo $\omega > 0$ y $\cos \omega x = 1$ para $x = 0$, la única posibilidad de que se cumpla la (13 –58) es que $A = 0$. Si B fuese también cero, por la (13 –17) sería $\Psi_{(x)} = 0$ para todos los valores de x . *Esto implicaría que la partícula no está en la caja*. Por lo tanto

$$\Psi_{(x)} = B \operatorname{sen} \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} x \right] \quad (13 - 60)$$

En el extremo L de la caja se debe cumplir la condición de continuidad

$$B \operatorname{sen} \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} L \right] = 0 \quad (13 - 61)$$

y como $B \neq 0$ el argumento del seno debe ser cero. Esta condición la cumple cualquier múltiplo entero de π . Por consiguiente

$$\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} L = n\pi \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (13 - 62)$$

La (13 –62) nos dice que la energía de la partícula en movimiento *confinada* en la caja depende de n (n no puede ser cero pues $E_{(x)}$ sería cero, lo que implicaría que la partícula está en reposo). En general, para indicar esta dependencia, se sustituye $E_{(x)}$ por E_n en la (13 –62). Elevando al cuadrado sus dos miembros y despejando E_n se obtiene

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (13 - 63)$$

que reemplazada en la (13 –63) muestra que

$$\Psi_{(x)} = B \operatorname{sen} \frac{n\pi}{L} x \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (13 - 64)$$

Por último, resta calcular el valor de B . Como la función $\Psi_{(x)}$ debe ser normalizada, se tendrá que cumplir

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{(x)}^2 dx = 1$$

Esto es

$$\int_0^L B^2 \operatorname{sen}^2 \left(\frac{n\pi}{L} x \right) dx = 1 \quad (13 - 65)$$

De la Tabla de integrales encontramos que

$$\int \operatorname{sen}^2 ax dx = \frac{x}{2} - \frac{\operatorname{sen} 2ax}{4a} + C$$

Resolviendo la integral (1 – 65) se encuentra que

$$B = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}$$

de donde

$$\Psi_{n(x)} = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n\pi}{L}x \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (13 - 66)$$

De esta manera encontramos que una partícula *confinada* en movimiento tiene su energía cuantizada. Se puede demostrar que si la partícula es libre su energía no está cuantizada.

Los números cuánticos surgen así de la ecuación de Schrödinger e imponen restricciones a los valores permitidos de energía.

Ningún sistema físico real tiene una energía potencial tan simple como el considerado para la partícula en una caja, pero este modelo sirve de base para estudiar el comportamiento de ciertas partículas, como los electrones π de los dobles enlaces conjugados, tan frecuentes en los compuestos orgánicos o el movimiento traslacional de las moléculas de un gas.

Problemas

13.11. Para un electrón moviéndose en una caja unidimensional, la menor frecuencia observada en una transición es de $2,0 \times 10^{-14}$ Hz. Calcular la longitud de la caja.

Solución:

En este caso

$$h\nu = E_2 - E_1 = (2^2 - 1^2) \frac{h^2}{8ma^2} = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

Por lo tanto

$$a = \sqrt{\frac{3h}{8m\nu}} = \sqrt{\frac{3 \times 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}}{8 \times 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 2,0 \times 10^{-14} \text{ s}^{-1}}} = 1,168 \times 10^{-9} \text{ m} = 1,168 \text{ nm}$$

13.12. Calcular las separaciones de energía en joules, kilojoules por mol, eV y cm^{-1} entre los niveles (a) $n = 3$ y $n = 1$, (b) $n = 7$ y $n = 6$ de un electrón en una caja de longitud $1,50 \text{ nm}$

Solución

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8m_e L^2}$$

$$\frac{h^2}{8m_e L^2} = \frac{(6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s.})^2}{8 \times (9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (1,50 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = 2,678 \times 10^{-20} \text{ J}$$

Los factores de conversión requeridos son

$$1 \text{ eV} = 1,609 \times 10^{-19} \text{ J}; \quad 1 \text{ cm}^{-1} = 1,986 \times 10^{-23}; \quad 1 \text{ eV} = 96485 \text{ kJ/mol}$$

$$(a) \quad E_3 - E_1 = (9 - 1) \frac{h^2}{8m_e L^2} = 8(2,678 \times 10^{-20} \text{ J})$$

$$= 2,14 \times 10^{-19} \text{ J} = 1,34 \text{ eV} = 1,08 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} = 129 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(b) \quad E_7 - E_6 = (49 - 36) \frac{h^2}{8m_e L^2} = 13(2,678 \times 10^{-20} \text{ J})$$

$$= 3,48 \times 10^{-19} \text{ J} = 2,17 \text{ eV} = 1,75 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} = 210 \text{ kJ mol}^{-1}$$

13.13. La función de onda para el estado fundamental de una partícula en una caja unidimensional de longitud L es

$$\Psi = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

Suponga que la caja tiene una longitud de $10,0 \text{ nm}$. Calcule la probabilidad de que la partícula se encuentre (a) entre $4,95 \leq x \leq 5,05$ (b) en la mitad derecha de la caja (c) entre $9,90 \leq x \leq 10,0$

Solución:

La probabilidad de encontrar a la partícula está vinculada al cuadrado de la función de onda. En nuestro caso

$$\Psi^2 = \frac{2}{L} \text{sen}^2\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

La probabilidad de encontrar a la partícula entre dos puntos a y b es

$$P(a, b) = \int_a^b \Psi^2 dx$$

$$= \frac{2}{L} \int_a^b \text{sen}^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx = \left(\frac{x}{L} - \frac{1}{2\pi} \text{sen} \frac{2\pi x}{L}\right) \Big|_a^b$$

$$= \frac{b-a}{L} - \frac{1}{2\pi} \left(\text{sen} \frac{2\pi b}{L} - \text{sen} \frac{2\pi a}{L}\right)$$

Siendo $L = 10,0 \text{ nm}$

$$(a) P_{(4,95;5,05)} = \frac{0,10}{10,0} - \frac{1}{2\pi} \left(\text{sen} \frac{(2\pi) \times 5,05}{10,0} - \text{sen} \frac{(2\pi) \times 4,95}{10,0}\right) = 0,020$$

$$(b) P_{(5,05;10,0)} = 0,5 \quad \text{Por simetría}$$

$$(c) P_{(9,90;10,0)} = \frac{0,10}{10,0} - \frac{1}{2\pi} \left(\text{sen} \frac{(2\pi) \times 10,0}{10,0} - \text{sen} \frac{(2\pi) \times 9,90}{10,0}\right) = 0,010 - 0,009993 = 7 \times 10^{-6}$$

13.14. Calcular los valores esperados de p y p^2 para un partícula en una caja unidimensional cuando se encuentra en el estado $n = 1$

Solución:

La función de onda para la un partícula en la caja unidimensional cuando se encuentra en el estado $n = 1$ es

$$\Psi_1 = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right) \quad \text{y} \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

$$\langle p \rangle = \int_0^L \Psi_1^* \hat{p} \Psi dx$$

$$= \frac{2\hbar}{iL} \int_0^L \text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right) \frac{d}{dx} \text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx$$

$$= \frac{2\pi\hbar}{iL^2} \int_0^L \text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx = 0$$

(El valor esperado es 0 debido que la partícula se mueve con la misma probabilidad hacia la derecha que hacia la izquierda)

$$\hat{p}^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= -\frac{2\hbar^2}{L} \int_0^L \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right) \frac{d^2}{dx^2} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx \\ &= \left(\frac{2\hbar^2}{L}\right) \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \int_0^L \operatorname{sen}^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx \end{aligned}$$

Haciendo $\pi/L = a$

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= \left(\frac{2\hbar^2}{L}\right) \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \left(\frac{1}{2}x - \frac{1}{4a} \operatorname{sen} 2ax\right) \Big|_0^L \\ &= \left(\frac{2\hbar^2}{L}\right) \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \left(\frac{L}{2}\right) = \frac{\hbar^2}{4L^2} \end{aligned}$$

13 –18. Postulado de Born



En 1926, Max Born sugirió una interpretación más amplia y muy significativa de la función propia Ψ que describe las propiedades dinámicas de una partícula. Su idea fue que, si la función propia es real, — o sea que no incluye $\sqrt{-1}$ — su cuadrado multiplicado por un pequeño elemento de volumen $dx dy dz$ es *proporcional* a la probabilidad de que la partícula esté presente en ese elemento. Según esto, la función propia proporciona información acerca de la *densidad de probabilidad* o distribución probabilística de la partícula.

Hemos visto que para que la función propia sea aceptable debe cumplir ciertas condiciones. Una de ellas es que tenga un *valor único* en cada instante ya que la probabilidad de que se encuentre en cada región solamente puede tener un único valor. Otra condición es que sea *finita* en todas las regiones del espacio, de lo contrario la ecuación de Schrödinger no sería aplicable. Además la función debe ser *continua* y de *cuadrado integrable*.

Como las funciones propias suelen ser complejas — y el cuadrado de una función compleja suele ser también una expresión compleja — Born consideró que la probabilidad de encontrar a una partícula en un elemento de volumen $dx dy dz$ es *proporcional* a $\Psi\Psi^* dx dy dz$.

Sin embargo, es posible *normalizar* una función propia de manera que la probabilidad sea *igual* a $\Psi\Psi^* dx dy dz$.

Si Ψ es una función propia, multiplicándola por una constante k sigue siendo una función propia. Aplicando esto a la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}(a\Psi) = E(a\Psi)$$

De modo que para una ecuación de Schrödinger dada hay un conjunto infinito de funciones propias que la satisfacen y que solo difieren en factores numéricos. Es necesario saber, en particular, qué función propia ocasiona que $\Psi\Psi^* dx dy dz$ sea igual a la probabilidad de que la partícula se encuentre en el elemento de volumen $dx dy dz$. Para determinar esto se parte de la base que la probabilidad de encontrar a la partícula en *cualquier* sitio del espacio debe ser igual a la unidad. La integral sobre todo el espacio es

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi\Psi^* dx dy dz = 1 \quad (13-67)$$

que se suele representar esquemáticamente

$$\int \Psi\Psi^* d\tau = 1 \quad (13-68)$$

Aquí $d\tau$ representa al elemento de volumen y se sobreentiende que la integración se efectúa sobre todo el espacio. La expresión (13-68) se conoce como *condición de normalización*.

Supongamos que se plantea la ecuación de Schrödinger para una cierta función propia ϕ y al integrar la (13-68) no se obtiene la unidad sino un cierto valor b .

$$\int \phi\phi^* d\tau = b \quad (13-69)$$

Por lo tanto, la función de onda requerirá ser ajustada para que la integral valga 1. Esto se logra dividiendo ϕ y ϕ^* por la raíz cuadrada de b y se obtiene

$$\int \frac{\phi}{\sqrt{b}} \frac{\phi^*}{\sqrt{b}} d\tau = 1 \quad (13-70)$$

La nueva función

$$\Psi = \frac{\phi}{\sqrt{b}}$$

es tal que $\Psi\Psi^* d\tau$ es la probabilidad de encontrar a la partícula en el elemento de volumen $d\tau$. El proceso de ajuste se llama *normalización* y la función propia resultante es una *función propia normalizada*. Si el movimiento de la partícula estuviese restringido a una sola dirección, por ejemplo a lo largo de un cierto eje x , $\Psi\Psi^* dx$ da la probabilidad de encontrar a la misma en un intervalo entre x y $x + dx$.

De lo expuesto anteriormente se concluye que *los requisitos para que una función represente la densidad de probabilidad, es que sea una función de buen comportamiento, que al multiplicarla por su complejo conjugado se obtenga un valor real y que ese valor no sea negativo y que se normalice.*

Problemas

Si para resolver un problema se necesita un conocimiento de un curso anterior, su desconocimiento no será importante. Si el conocimiento que se desconoce es de este curso, estará justificado el desconocerlo.

13.15. Normalice las siguientes funciones de onda: (a) $\sin(n\pi x/L)$ en el intervalo $0 \leq x \leq L$ (b) una constante en el rango $-L \leq x \leq L$ (c) $e^{-r/a}$ en el espacio tridimensional (un volumen elemental en las tres dimensiones puede expresarse $d\tau = r^2 \sin\theta d\theta d\phi$; con

$$0 \leq r \leq \infty; 0 \leq \theta \leq \pi; 0 \leq \phi \leq 2\pi.$$

Solución:

Se requiere $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$ de modo que escribimos $\Psi = N\phi$, debiendo hallar N para la función ϕ .

(a) La función es real, haciendo $\Psi^* \Psi = \Psi^2 = N^2 \phi^2$

$$\begin{aligned} \int_0^L N^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx &= \frac{1}{2} N^2 \int_0^L \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{L} \right) dx \\ &= \frac{1}{2} N^2 \left(x - \frac{L}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{L} \right) \Big|_0^L \end{aligned}$$

Para $x = 0$ la integral vale 0, para $x = L$, el segundo término del paréntesis se anula y la integral solo puede valer 1 si $N = (2/L)^{1/2}$

(b)
$$N^2 \int_{-L}^L c^2 dx = 2N^2 c^2 L$$

La integral valdrá 1 si

$$N = \frac{1}{c(2L)^{1/2}}$$

(c) Como $d\tau = r^2 \sin\theta d\theta d\phi$

$$\begin{aligned}
 \text{(d)} \quad N^2 \int_0^\infty e^{-2r/a} r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\
 = N^2 \left(\frac{a^3}{4} \right) \times (2) \times (2\pi)
 \end{aligned}$$

Esta integral será igual a 1 si

$$N = \frac{1}{(\pi a^3)^{1/2}}$$

13.16. Un cierto sistema está descrito por el operador hamiltoniano

$$\hat{H} = \left(-\frac{d^2}{dz^2} + z^2 \right)$$

- (a) Aplique este operador a la función $Bze^{-z^2/2}$, demuestre que la función es función propia del hamiltoniano y determine el valor propio asociado.
 (b) Establezca qué valor debe tomar la constante B para que la función esté normalizada.
 (c) Calcule el valor esperado de z para el estado descrito por $\varphi(z) = Bze^{-z^2/2}$

Solución

Para establecer si la función $Bze^{-z^2/2}$, es función propia del operador hamiltoniano basta comprobar que es de buen comportamiento y que $\hat{H}\varphi(z) = k\varphi(z)$, donde k es una constante.

Siendo $\varphi(z) = Bze^{-z^2/2}$ es

$$\frac{d}{dz}\varphi(z) = B[e^{-z^2/2} - z^2e^{-z^2/2}] = Be^{-z^2/2}[1 - z^2] \quad -\frac{d^2}{dz^2}\varphi(z) = 3Bze^{-z^2/2} - z^2Bze^{-z^2/2}$$

Al aplicar el hamiltoniano

$$\begin{aligned}
 -\frac{d^2}{dz^2} + z^2 = 3Bze^{-z^2/2} - z^2Bze^{-z^2/2} + z^2Bze^{-z^2/2} \\
 = 3Bze^{-z^2/2}
 \end{aligned}$$

De modo que

$$\hat{H}\varphi(z) = 3\varphi(z)$$

De aquí se desprende que la función $\varphi(z)$ es función propia del operador \hat{H} con valor propio 3.

(b) La normalización requiere que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \varphi dz = 1$$

o sea

$$\int_{-\infty}^{\infty} B^2 z^2 e^{-z^2} dz = 1$$

De la tabla de integrales encontramos que

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

resulta

$$B^2 \frac{\sqrt{\pi}}{2} = 1$$

Por lo tanto

$$B = \left(\frac{4}{\pi} \right)^{1/4}$$

(c) Si el estado independiente del tiempo está descrito por la función de onda $Bze^{-z^2/2}$, entonces el valor esperado de z será:

$$\begin{aligned} \langle z \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi|^2 z dz = \int_{-\infty}^{\infty} B^2 z^3 e^{-z^2} dz = \\ &= \int_{-\infty}^0 B^2 z^3 e^{-z^2} dz + \int_0^{\infty} B^2 z^3 e^{-z^2} dz = 0 \end{aligned}$$

El valor medio igual a cero se debe a la simetría del operador hamiltoniano.

En cualquier serie de cálculos, los errores tienden a ocurrir en el extremo opuesto al extremo en el que usted empieza a verificar si existen errores.

13.17. ¿Cuáles de las siguientes funciones satisfacen todos los requisitos para ser consideradas función de densidad de probabilidad?

(a) xe^{-bx^2} ; con b un entero positivo y $x \geq 0$

(b) $\left(\frac{2}{b}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \frac{\pi}{b} x$ con b un entero positivo y $0 \leq x \leq b$

(c) e^{-bx^2} con b un entero positivo y $x \geq 0$

Solución

Los requisitos para que una función represente la densidad de probabilidad es que esté normalizada, que al multiplicarla por su complejo conjugado se obtenga un valor real y que ese valor no sea negativo.

(a) La función xe^{-bx^2} es real. Por lo que la función a integrar es $x^2e^{-2bx^2}$. De la tabla de integrales encontramos que

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx = \frac{(n+1)! / 2}{2a^{\frac{n+1}{2}}}$$

haciendo $a = 2b$

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-2bx^2} dx = \frac{3}{2(2b)^{3/2}}$$

Como solo con $b = \frac{\sqrt[3]{18}}{4} = 0,655$ (que no es un entero), la integral sería igual a 1, la función xe^{-bx^2} no satisface los requisitos para representar la densidad de probabilidad.

(b) La función $\left(\frac{2}{b}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \frac{\pi}{b} x$ es real. Por lo que la función a integrar es $\left(\frac{2}{b}\right) \text{sen}^2 \left(\frac{\pi}{b} x\right)$. De la tabla de integrales encontramos que

$$\int \text{sen}^2 ax dx = \frac{x}{2} - \text{sen} \frac{2ax}{4a} + C$$

haciendo $\pi/b = a$

$$\frac{2}{b} \int_0^b \text{sen}^2 \left(\frac{\pi}{b} x\right) dx = \frac{2}{b} \left[\frac{x}{2} - \text{sen} \frac{2\pi x / b}{4\pi / b} \right]_0^b = 1$$

(c) La función e^{-bx^2} es real. La función a integrar es e^{-2bx^2} . De la tabla de integrales encontramos que

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{\frac{1}{2}}$$

haciendo $a = 2b$

$$\int_0^{\infty} e^{-2bx^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2b} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Siendo b un entero el resultado es distinto de 1, encontramos que la función no satisface los requisitos para representar la densidad de probabilidad.

13.18. Cuáles de las siguientes funciones satisfacen todos los requisitos de una función de densidad de probabilidad

(a) $|\Psi|^2 = e^{iax}$ (b) $|\Psi|^2 = xe^{-bx^2}$ (c) $|\Psi|^2 = e^{-bx^2}$ (a y b son constantes positivas y distintas de π)

Solución

Los requisitos para que una función $|\Psi|^2$ sea función de densidad de probabilidad son

i) La función debe estar normalizada $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 d\tau = 1$

ii) La función debe ser real

iii) La función no puede ser negativa.

(a) No: e^{iax} no es una función real.

(b) No: xe^{-bx^2} , la función no puede ser negativa

No e^{-bx^2} no está normalizada:

De la Tabla de integrales encontramos que

$$\int_0^{\infty} e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

Siendo $b > 0$ y $b \neq \pi$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-bx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

13 –19. Principio de correspondencia de Bohr

Al representar gráficamente $\Psi=f(x)$ y $\Psi^2 = f(x)$ para la partícula en una caja analizada en la sección 13 –14, obtenemos distintas curvas sinusoidales según los valores de n (Figura 13 – 3).

Si observamos la distribución de Ψ^2 en función de x para $n = 2$ observamos que la probabilidad de encontrar a la partícula en el punto medio $L/2$ es nula, aunque tiene una probabilidad alta de encontrarse a ambos lados del punto medio. Esta situación puede enfocarse desde tres puntos de vista.

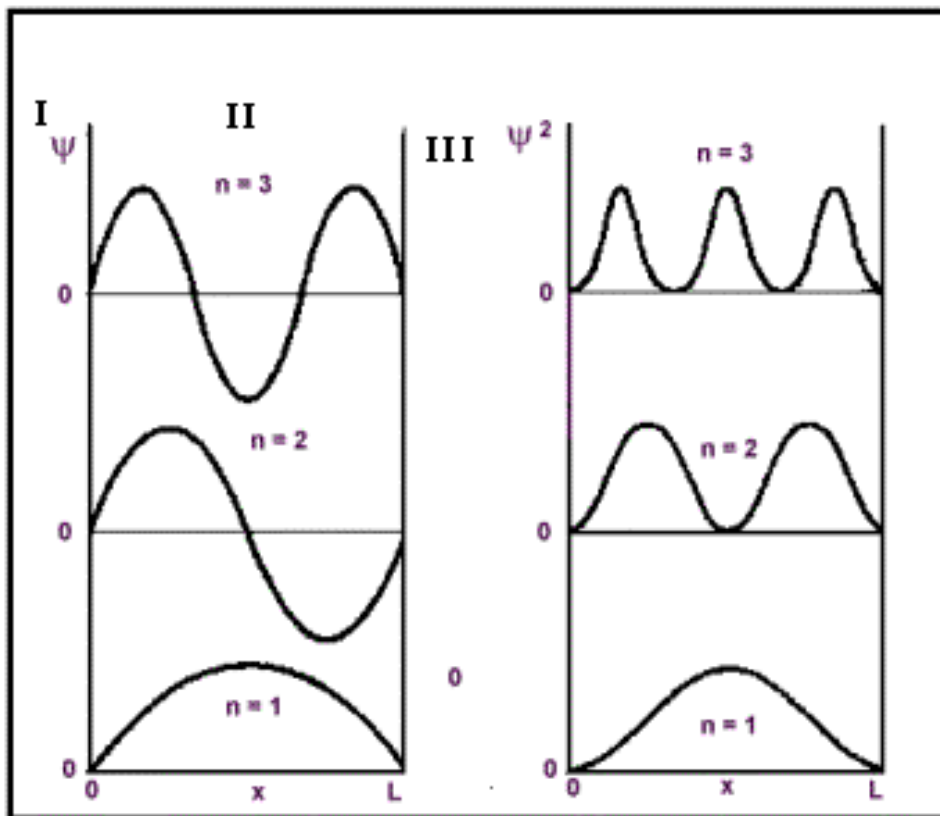


Figura 13 – 3. Representación de Ψ y Ψ^2 para algunos valores de n de una partícula moviéndose en una única dimensión en una caja de paredes rígidas, altura infinita y espesor puntual.

La partícula puede moverse de un lado a otro del punto medio *sin pasar nunca* a través del mismo. Esto resultaría sorprendente.

La partícula se halla “dispersa” en todo el espacio, siendo la densidad de la dispersión grande en ambos lados y exactamente igual a cero en el centro. La noción de partícula dispersa puede compararse con lo que observaríamos si le acoplamos una luz y una cámara fotográfica con un gran tiempo de exposición de su movimiento. Las densidades probabilísticas representan este promedio temporal.

El principio de incertidumbre nos dice que es imposible determinar con exactitud y en forma simultánea la posición y la cantidad de movimiento de un cuerpo que se mueve. Por lo tanto, si bien la curva que nos da la probabilidad toma — por una cuestión de continuidad — el valor cero en un punto dado, no establecemos la probabilidad en un punto sino solo la probabilidad de encontrar a la partícula en un intervalo que por más estrecho que sea, su valor no es nulo.

Analizando la ecuación (13 –63) encontramos que la energía de la partícula depende de n y que si $n = 0$ la función de onda es cero en todas partes y no podemos detectar la partícula (o está en reposo o no existe). La energía que tiene la partícula para $n = 1$ se denomina *energía del punto cero* o *energía del estado fundamental*. Este valor es

$$E_0 = \frac{h^2}{8mL^2} \quad (13 - 71)$$

Para un nivel de energía E_n es

$$E_n = n^2 E_0 \quad (13 - 72)$$

Analicemos la diferencia de energía entre dos niveles consecutivos n y $n + 1$

$$E_{n+1} - E_n = [(n + 1)^2 - n^2] E_0 = (2n + 1) E_0 \quad (13 - 73)$$

Sabiendo que $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, es

$$E_0 = \frac{5,49 \times 10^{-68} \text{ J}^2 \text{ s}^2}{mL^2}$$

Si la partícula es un electrón de masa $m_e = 0,9 \times 10^{-30} \text{ kg}$ y se mueve en una caja de $L = 10^{-10} \text{ m}$, que es del orden del tamaño de un átomo, entonces $E_0 = 5,5 \times 10^{-18} \text{ J}$. Este valor de energía se encuentra en la región de los rayos X de alta frecuencia. La diferencia entre los niveles $n = 1$ y $n = 2$ es $1,65 \times 10^{-17} \text{ J}$. Si la partícula cae del nivel $n = 2$ al $n = 1$ emitirá un fotón que puede ser en ese rango de frecuencias que puede ser detectado.

En cambio si la partícula es una bolilla de masa $m = 10^{-3} \text{ kg}$ y $L = 1 \text{ cm}$. La energía del nivel fundamental es $E_0 = 5,49 \times 10^{-61} \text{ J}$. Supongamos que la bolilla se mueve con una velocidad de 1 cm/s . Entonces su energía cinética es $(10^{-3} \text{ kg} \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}^2)/2 = 5 \times 10^{-8} \text{ J}$. El número cuántico n será

$$n^2 = \frac{E_n}{E_0} = \frac{5 \times 10^{-8} \text{ J}}{5,49 \times 10^{-61} \text{ J}} \approx 10^{53}$$

de donde $n = 3 \times 10^{26}$. Para observar la cuantización de este sistema habría que distinguir entre una energía de $5 \times 10^{-8} J$ y otra que difiere de $5 \times 10^{-8} J$ en una magnitud del orden de $10^{-26} J$. Dado que este grado de precisión es imposible de obtener experimentalmente, la cuantización de la energía de la bolilla es indetectable y es perfectamente válido estudiar su energía cinética según la Mecánica Clásica. Este ejemplo ilustra el llamado *principio de correspondencia* de Bohr que puede enunciarse:

En el límite de los números cuánticos altos, los resultados de la Mecánica Cuántica se aproximan a los de la Mecánica Clásica.

Siempre que tratamos con partículas *masivas*, como bolillas, pelotas de golf, etc., la Mecánica Cuántica se reduce a la Mecánica Clásica.

Si se observa el gráfico de la Figura 13 –3, para $n = 2$ se nota que en el punto $x = L/2$ Ψ_1 se anula, lo que implicaría que la probabilidad de encontrar a la partícula en ese *punto* es nula. La Mecánica Cuántica salva este inconveniente aplicando el *principio de incertidumbre*. Por lo tanto

Al hablar de probabilidad en Mecánica Cuántica nos referimos no a la de hallar a la partícula en un punto sino en un intervalo comprendido entre un punto x y otro $x + dx$.

Desde un punto de vista estrictamente teórico el principio de incertidumbre nos habla de una indeterminación en la posición Δx y una indeterminación en la cantidad de movimiento Δp vinculadas por la expresión $\Delta x \Delta p \geq h$. Si observamos el gráfico de la Figura 13 – 3, notaremos que para $n = 3$ hay dos puntos en los que el cuadrado de la función se hace cero. Para $n = 4$ habrá 3 puntos, para $n = 5$ habrá 4 puntos y así sucesivamente. De manera que para un valor de n suficientemente alto, la indeterminación Δx debe considerarse igual a L , el ancho de la caja.

Problema

13.19. Considere una partícula con número cuántico n que se mueve en una caja unidimensional de longitud l (a) Determine la probabilidad de encontrar a la partícula en el cuarto izquierdo de la caja (b) ¿Para qué valor de n es máxima esta probabilidad? (c) ¿Cuál es el límite de dicha probabilidad cuando $n \rightarrow \infty$? (d) ¿Qué principio se ejemplifica en (c)?

Solución

La función de onda de la partícula en una caja unidimensional es

$$\Psi_{n(x)} = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen} \frac{n\pi}{L}x$$

En el cuarto izquierdo de la caja

$$0 \leq x \leq L/4$$

Por lo que la probabilidad de encontrarlo en esa longitud será

$$\begin{aligned} & \int_0^{L/4} \frac{2}{L} \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx \\ &= \frac{2}{L} \left(\frac{x}{2} - \frac{L}{4n\pi} \operatorname{sen} \frac{2n\pi x}{L} \right) \Big|_0^{L/4} \\ &= \frac{1}{4} - \frac{\operatorname{sen} n\pi / 2}{2n\pi} \end{aligned}$$

La probabilidad depende del número cuántico n .

(b) Para encontrar el número cuántico para el cual la probabilidad es máxima, recurrimos a la siguiente tabla

n	Probabilidad
1	$\frac{1}{4} - \frac{\operatorname{sen}\pi/2}{2\pi} = \frac{1}{4} - \frac{1}{2\pi}$
2	$\frac{1}{4} - \frac{\operatorname{sen}\pi}{4\pi} = \frac{1}{4}$
3	$\frac{1}{4} - \frac{\operatorname{sen}3\pi/2}{6\pi} = \frac{1}{4} + \frac{1}{6\pi}$ (Máximo)
4	$\frac{1}{4} - \frac{\operatorname{sen}2\pi}{8\pi} = \frac{1}{4}$
5	$\frac{1}{4} - \frac{\operatorname{sen}5\pi/2}{10\pi} = \frac{1}{4} - \frac{1}{10\pi}$
6	$\frac{1}{4} - \frac{\operatorname{sen}3\pi}{12\pi} = \frac{1}{4}$
7	$\frac{1}{4} - \frac{\operatorname{sen}7\pi/2}{14\pi} = \frac{1}{4} + \frac{1}{14\pi}$
8	$\frac{1}{4} - \frac{\operatorname{sen}4\pi}{16\pi} = \frac{1}{4}$

(c) De los valores de la tabla anterior se deduce que los valores de la probabilidad oscilan por exceso y defecto aproximándose a $1/4$ cuando $n \rightarrow \infty$

(d) En el punto anterior queda ejemplificado el Principio de Correspondencia

13 –20. El efecto túnel

Si en lugar de considerar una caja de paredes rígidas de altura infinita se hubiese considerado una caja de paredes de dimensiones finitas, la resolución de la ecuación que da la función de onda toma valores no nulos (aunque pequeños) fuera de la caja. Esto mismo sucede si se interpone en la trayectoria de la partícula una barrera.

Analizaremos un caso general en el que una partícula, que se desplaza en una determinada dirección, encuentra una pared finita o un campo de fuerzas que le imponen tener una energía potencial U_0 para atravesarlos. Obviamente, si la energía de la partícula es mayor que U_0 ella vencerá el impedimento. Pero si su energía es ligeramente menor, la Mecánica Cuántica nos sorprende con un resultado que es imposible según la Mecánica Clásica.

Consideremos una partícula de masa m que se mueve en la dirección $+x$ según el esquema de la Figura 13 –4. Para atravesar esta “barrera de potencial” la partícula tendría que tener una energía potencial

$$U_{(x)} \geq U_{(0)} \text{ en } 0 \leq x \leq a$$

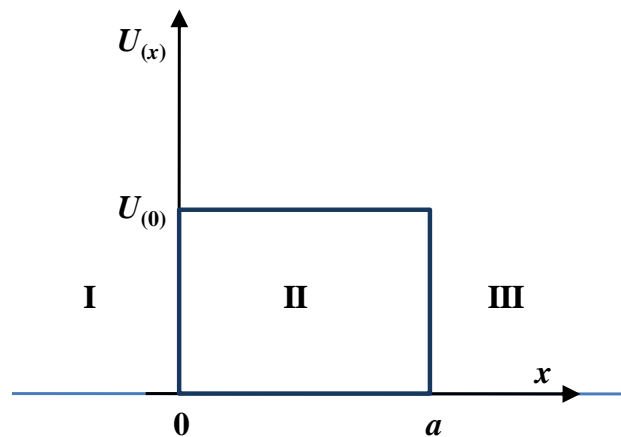


Figura 13 – 4. Barrera de energía potencial de magnitud (altura) $U_{(0)}$ y de espesor a .

Si la energía mecánica total de la partícula, E , es menor que $U_{(0)}$ la Mecánica Clásica nos dice que no podrá atravesar la región indicada con II en el diagrama, ni llegar a la región III. Por el contrario, considera que puede ser reflejada por la barrera y moverse en la zona I en la dirección $-x$.

Supongamos que en las regiones I y III la partícula se comporta como si estuviera en una caja unidimensional, en las que su energía potencial es cero. En esas regiones se cumplirá que

$$\frac{\partial^2 \Psi_{(x)}}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m E_{(x)}}{h^2} \Psi_{(x)} = 0$$

Haciendo

$$\frac{h}{2\pi} = \hbar$$

Podemos escribir

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2mE(x)}{\hbar^2} \Psi(x) = 0$$

Por comodidad, en vez de expresar las soluciones de la ecuación de Schrödinger como funciones del seno y del coseno, las expresaremos por su equivalente forma exponencial.

En la región I la función de onda Ψ_I toma la forma

$$\Psi_I = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x} \quad (13-74)$$

y en la región III la función de onda Ψ_{III} toma la forma

$$\Psi_{III} = Fe^{i\alpha x} + Ge^{-i\alpha x} \quad (13-75)$$

En estas expresiones, A , B , F y G son constantes de integración y

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (13-76)$$

En cambio, en la región II, si la energía E de la partícula es menor que $U_{(0)}$, la ecuación de Schrödinger tomaría la forma

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (U_{(0)} - E) \Psi(x) \quad (13-77)$$

cuya solución general es del tipo

$$\Psi_{II} = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x} \quad (13-78)$$

Aquí C y D son constantes de integración y

$$\beta = \frac{\sqrt{2m(U_{(0)} - E)}}{\hbar} \quad (13-79)$$

El exponente $[i\alpha x]$ de las ecuaciones (13-74) y (13-75) está indicando que la partícula se mueve en la dirección x mientras que el exponente $[-i\alpha x]$ indica que se mueve en sentido contrario.

Si analizamos las ecuaciones (13-74) y (13-78) en términos de comportamiento ondulatorio de la partícula, el coeficiente A expresa la amplitud de la onda incidente; B indica la amplitud de la onda reflejada y F la amplitud de la onda transmitida. Como en la región III la partícula se movería únicamente en la dirección $+x$, el coeficiente G debe ser cero.

Planteadas las ecuaciones que describen los posibles movimientos de la partícula, debe calcularse, aunque sea en forma aproximada, cual es la probabilidad relativa de que la partícula atraviese la barrera de potencial y cual es la probabilidad relativa de que la partícula rebote.

La probabilidad relativa de que la partícula atraviese la barrera de potencial, está dada por el llamado coeficiente de transmisión T

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} \quad (13 - 80)$$

y la probabilidad relativa de reflexión está dada por el coeficiente de reflexión R

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} \quad (13 - 81)$$

Para comprobar que la penetración de la barrera es posible, — aún en el caso en que $E < U_{(0)}$ — debe probarse que $T > 0$.

Las condiciones limitantes imponen que la función que describe el comportamiento de la partícula sea continua y su primera derivada también lo sea. Por lo tanto, si en las regiones I y III la energía potencial es cero, en ambos límites de $x = 0$ y en ambos límites de $x = a$, la energía potencial es cero. De aquí se concluye que a ambos lados de cada cara de la barrera la función Ψ tiene el mismo valor.

$$\Psi_I(0) = \Psi_{II}(0) \quad (13 - 82)$$

$$\Psi_{II}(a) = \Psi_{III}(a) \quad (13 - 83)$$

$$\text{grad}\Psi_I(0) = \text{grad}\Psi_{II}(0) \quad (13 - 84)$$

$$\text{grad}\Psi_{II}(a) = \text{grad}\Psi_{III}(a) \quad (13 - 85)$$

De acuerdo con las condiciones limitantes

$$A + B = C + D \quad (13 - 86)$$

$$Ce^{\beta a} + De^{-\beta a} = Fe^{i\beta a} \quad (13 - 87)$$

$$i\alpha(A - B) = \beta(C - D) \quad (13 - 88)$$

$$\alpha Ce^{\alpha a} - \alpha De^{-\alpha a} = i\beta Fe^{i\beta a} \quad (13 - 89)$$

A partir de las relaciones (13 - 83), (13 - 85) y (13 - 89), se encuentra que para $x = a$

$$C = F \left(\frac{\beta + i\alpha}{2\beta} \right) e^{(i\alpha - \beta)x} \quad (13 - 90)$$

$$D = F \left(\frac{\beta - i\alpha}{2\beta} \right) e^{(i\alpha + \beta)x} \quad (13 - 91)$$

y a partir de las relaciones (13 - 82), (13 - 84) y (13 - 74)

$$A + B = C + D \quad (13 - 92)$$

$$i\alpha(A - B) = \beta(C - D) \quad (13 - 93)$$

Eliminando B de estas dos últimas ecuaciones

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2i\alpha} [(\beta + i\alpha)C - (\beta - i\alpha)D] \\ &= F \frac{e^{i\alpha x}}{4i\alpha\beta} [(\beta + i\alpha)^2 e^{-\beta x} - (\beta - i\alpha)^2 e^{\beta x}] \end{aligned} \quad (13 - 94)$$

Siendo $|A|^2 = A \times A^*$

$$\begin{aligned} |A|^2 &= |F|^2 \frac{1}{16\alpha^2\beta^2} [(\beta^2 + \alpha^2)^2 e^{-2\beta x} + (\beta^2 + \alpha^2)^2 e^{2\beta x} - (\beta - i\alpha)^4 - (\beta + i\alpha)^4] \\ &= |F|^2 \frac{1}{16\alpha^2\beta^2} [(\alpha^2 + \beta^2)^2 (e^{\beta x} - e^{-\beta x})^2 + 16\alpha^2\beta^2] \\ &= |F|^2 \left[1 + \frac{(\alpha^2 + \beta^2)^2}{4\alpha^2\beta^2} \operatorname{senh}^2 \beta x \right] \end{aligned} \quad (13 - 95)$$

95)

Reemplazando α y β por sus valores

$$T = \left[1 + \frac{U_0^2}{4E(U_0 - E)} \operatorname{senh}^2 \left[\frac{a}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} \right] \right] \quad (13 - 96)$$

96)

Para encontrar el coeficiente de reflexión R , se debe eliminar A de las ecuaciones (13 - 92) y (13 - 93). Para ello se multiplica la (13 - 92) por $i\alpha$ y se suma a la (13 - 93). Eliminada A se sustituyen C y D por los valores dados en las (13 - 90) y (13 - 91) y se obtiene B en función de α , β y F .

$$\begin{aligned}
B &= \frac{1}{2i\alpha} [-(\beta - i\alpha)C + (\beta + i\alpha)D] \\
&= F \frac{e^{i\alpha a}}{4i\alpha\beta} [(\alpha^2 + \beta^2)e^{\beta a} - (\alpha^2 + \beta^2)e^{-\beta a}] \\
&= F \frac{e^{i\alpha a}}{2i\alpha\beta} (\alpha^2 + \beta^2) \operatorname{senh}\beta a
\end{aligned} \tag{13-97}$$

Combinando este resultado con las ecuaciones (13-80) y (13-81)

$$R = T \frac{|B|^2}{|F|^2} = T \frac{(\alpha^2 + \beta^2)^2}{4\alpha^2\beta^2} \operatorname{senh}^2\beta a \tag{13-98}$$

Reemplazando en la (13-98) los valores de T , B y F y explicitando los valores de α y β

$$R = \frac{\frac{U_0^2}{4E(U_0 - E)} \operatorname{senh}\left(\frac{a}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}\right)}{1 + \frac{U_0^2}{4E(U_0 - E)} \operatorname{senh}\left(\frac{a}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}\right)} \tag{13-99}$$

El coeficiente de transmisión T que se explicita en la ecuación (13-96) mide la probabilidad relativa de que una partícula que incida sobre la barrera de potencial atraviese esa zona. El coeficiente de reflexión dado en la ecuación (13-99) mide la probabilidad relativa de que una partícula que incida sobre la barrera de potencial rebote y se mueva hacia la dirección opuesta. Dado que la partícula o atraviesa la barrera o rebota, la suma de T y R debe ser igual a 1.

$$T + R = 1 \tag{13-100}$$

Observemos que en la (13-99) el denominador es mayor que el numerador, por lo que, si R es menor que 1, T es mayor que cero. Esto implica que — a pesar de que la energía de la partícula es menor que U_0 — hay una probabilidad no nula de que se encuentre entre 0 y a . A su vez, esto implicaría que la energía cinética de la partícula ¡es negativa! Este resultado está excluido de la Mecánica Clásica y, por lo tanto, carece de sentido físico. Esta es la razón por la cual no se puede observar experimentalmente a la partícula *dentro* de la zona en la que hay una barrera de potencial. Pero el resultado de que $T > 0$ nos dice que la partícula puede atravesar completamente la barrera y continuar moviéndose en la dirección $+x$.

Este fenómeno, se conoce como “efecto túnel” y así como su deducción mecánico-cuántica es aplicable a una sola partícula también lo es para un determinado número de partículas que inciden sobre una barrera de potencial. Para un conjunto de partículas cada una de ellas de masa m y energía mecánica total E que inciden sobre una barrera de potencial U_0 , el coeficiente de transmisión T de la ecuación (13-96) mide la fracción de las partículas incidentes que atraviesan la barrera.

El efecto túnel es un fenómeno que en la Mecánica Clásica no podría ocurrir pero que en términos cuánticos tiene una probabilidad no nula de ocurrencia.

Mientras que en la Mecánica Clásica No tenemos sentido que E sea menor que U_0 , ya que la energía cinética sería negativa, en la Mecánica Cuántica se explica sobre la base del principio de incertidumbre ya que no se puede determinar simultáneamente y con exactitud la energía cinética y la potencial de una partícula en movimiento.

Si el espesor de la barrera es ancho, o si U_0 es mucho mayor que E o si la masa m de la partícula es relativamente grande, o cualquier combinación de esas características, los valores resultantes de α y β hacen que

$$\sinh\beta\alpha = \frac{1}{2}(e^{\beta\alpha} - e^{-\beta\alpha}) \approx \frac{e^{\beta\alpha}}{2}$$

En esos casos

$$T \approx \frac{16E(U_0 - E)}{U_0^2} e^{-2a(\sqrt{2m(U_0 - E)})/\hbar}$$

$$R \approx 1 - \frac{16E(U_0 - E)}{U_0^2} e^{-2a(\sqrt{2m(U_0 - E)})/\hbar}$$

En el límite de $a \rightarrow \infty$, $U_0 \rightarrow \infty$ o $m \rightarrow \infty$, o cualquier combinación de estos límites el coeficiente de transmisión $T \rightarrow 0$ y el coeficiente de reflexión $R \rightarrow 1$. Esto explica por qué a nivel de cuerpos macroscópicos y barreras de potencial altas no puede observarse el efecto túnel.



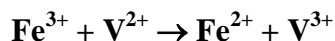
G. Gamov (1904 – 1968)

El desarrollo mecánico-cuántico del efecto túnel le permitió a Georgiy Antónovich Gamov, en 1928, encontrar una explicación teórica al fenómeno de la desintegración α de ciertos nucleidos. Los nucleones están confinados en el núcleo debido a que su energía no puede superar el potencial de interacción nuclear, por lo que los choques contra la barrera de potencial provocan su reflexión. Sin embargo una pequeñísima fracción de esos choques (alrededor de 1 de cada 10^{21}) es efectivo para que la partícula escape del núcleo. La desintegración α fue resuelta al mismo tiempo por Ronald Gurney y Edward Condon. A partir de entonces, se consideró que las partículas pueden introducirse en un túnel

energético que incluso atravesase el mismo núcleo atómico, dotando de validez completa al modelo energético para cualquier aplicación del "efecto túnel".

Max Born, se dio cuenta de que el "efecto túnel" no se restringe únicamente a la Física nuclear, sino que provee un resultado general aplicable a un conjunto muy heterogéneo de sistemas que se rigen por la Mecánica Cuántica.

Hoy en día, mediante el efecto túnel se explican ciertas reacciones de oxidación reducción, por ejemplo entre iones metálicos en solución. Una reacción redox entre estos iones es



que involucra la transferencia de un electrón del V^{2+} al Fe^{3+} . Se han hecho detallados estudios de esta reacción en solución que demuestran que en tal medio estos iones no se contactan directamente para la transferencia sino que ella ocurre cuando tienen ligandos coordinados como las moléculas de agua. Cada electrón atraviesa una molécula de ligando a pesar de que su energía es menor que el potencial que encuentra.

Otro caso que se ha explicado mediante el efecto túnel es la inversión “tipo paraguas” que experimentan las moléculas de amoníaco.

El efecto túnel tiene aplicación práctica en los llamados “microscopios de barrido por efecto túnel” que permiten registrar los contornos submicroscópicos de las superficies de distintos materiales e incluso modificarlos.

13 – 21. Microscopios de sonda de barrido por efecto túnel.

Un microscopio de sonda de barrido por efecto túnel, denominados generalmente “de efecto túnel” o en forma abreviada STM (por *Scanning Tunnelling Microscope*) es un dispositivo que permite detectar el contorno de la superficie de un material conductor a escala de los átomos fundamentado en el efecto túnel que hace una corriente de electrones al atravesar una barrera de potencial de un material no conductor de la electricidad.

El primero de estos microscopios fue inventado por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer⁸ quienes fueron galardonados con el Premio Nobel de Física 1986 por ese desarrollo.

A diferencia de los microscopios ópticos y de electrones, los STM permiten detectar detalles no sólo del área superficial de la muestra sino también de zonas perpendiculares a la superficie. Mientras que en la dimensión superficial su resolución es de unos 10 - 20 Å, en la dirección perpendicular a la superficie, es del orden de 1Å.

El material cuya superficie se desea analizar debe ser conductor de la corriente eléctrica y su superficie se barre con una punta cónica metálica, generalmente de wolframio o de una aleación de Pt-Ir. Esta punta se trata para que esté perfectamente desoxidada y que sea lo más afilada posible siendo su forma ideal una en que en el extremo hay un solo átomo.

⁸ G. Binnig, H Rohrer, C. Gerber y E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 87.

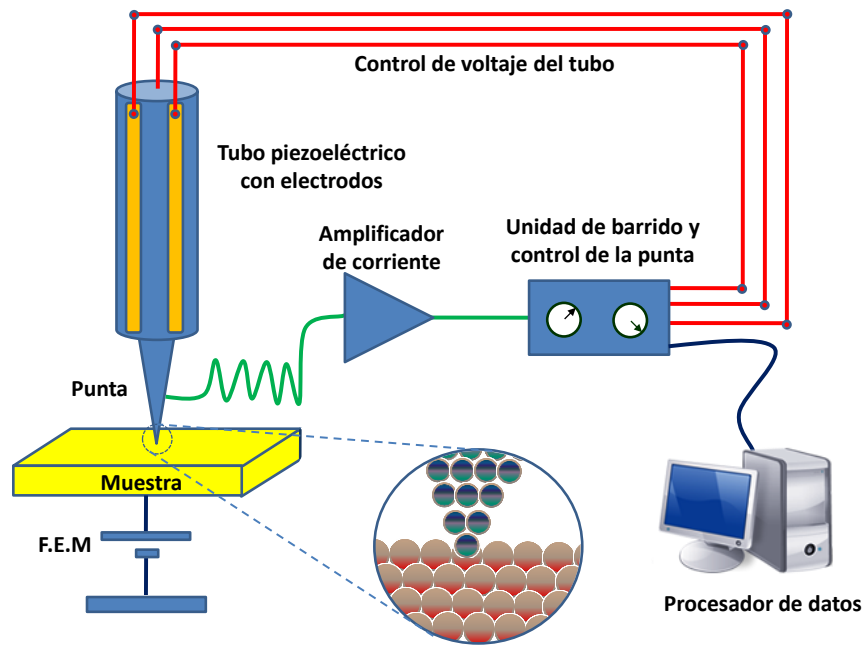


Figura 13 – 5. Esquema del funcionamiento de un microscopio de efecto túnel.

En el dispositivo, la punta se mantiene a una distancia d constante de la superficie del material a escanear. La constancia de la distancia d se mantiene aplicando una *corriente por efecto túnel* cuya intensidad, de unos pocos nanoamperes, está relacionada con la distancia d mediante una expresión

$$I = \Delta V e^{-Cd} \quad (13 - 101)$$

donde ΔV es la diferencia de potencial y C una constante característica del metal de la punta. Dadas las irregularidades que presenta la superficie de cualquier conductor, la diferencia de potencial se regula mediante un dispositivo electrónico de modo que d permanezca constante. La ecuación (13 – 101) pone de manifiesto que la intensidad de la corriente por efecto túnel disminuye exponencialmente con la distancia de separación entre la punta y la muestra. Este descenso rápido de la intensidad con la distancia hace que la corriente por efecto túnel sea significativa solamente para separaciones muy pequeñas entre la muestra y la punta y es la responsable de la elevada resolución en la dirección z .

En algunos microscopios de sonda de barrido por efecto túnel, todavía en uso, el movimiento tridimensional de la punta es controlado por tres transductores piezoeléctricos dispuestos en una matriz ortogonal tal y como se muestra en la Figura 13 – 6a. La longitud de cada uno de los transductores piezoeléctricos puede variarse por aplicación de una diferencia de potencial que genera una corriente continua a lo largo de toda su longitud, siendo así posible que la punta se desplace tridimensionalmente. Por cada voltio que varía la diferencia de potencial, el grado de contracción o expansión puede llegar a ser tan pequeño como 1 nm , dependiendo de la composición del material cerámico piezoeléctrico y de las dimensiones del transductor, y por ello proporciona una manera notablemente sensible de controlar la posición de la punta unida a su extremo.

La unidad de barrido y el control de la punta son operados a mediante una computadora que procesa las diferencias de potencial que se establecen entre la punta y la superficie que va barriendo y traduce esas variaciones a un mapa de contornos tal como se esquematiza en la Figura 13 – 6b .En instrumentos más sofisticados, las imágenes aparecen en 3D y coloreadas.

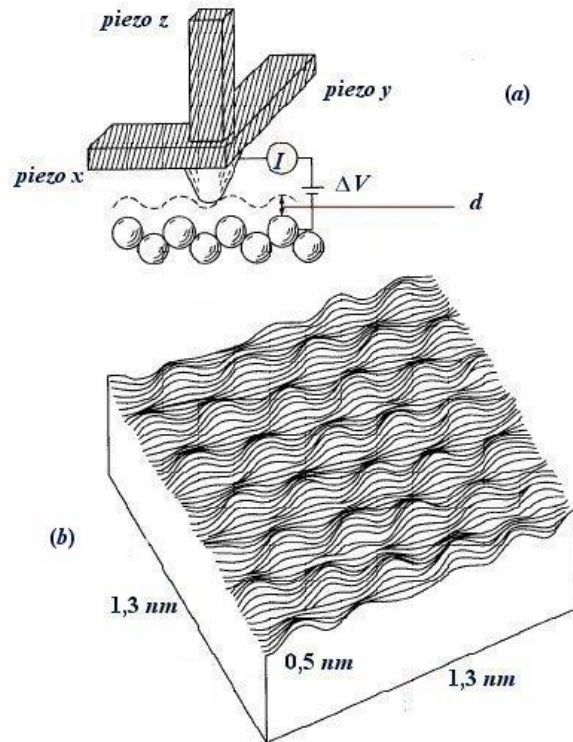


Figura 13 – 6. (a) Vista esquemática de la punta de un STM barriendo una muestra de grafito pirolítico en la dirección x . La línea discontinua representa la trayectoria de la punta sobre los átomos individuales de carbono que aparecen representados como círculos regulares. (b) Mapa de contorno de la superficie de la muestra.

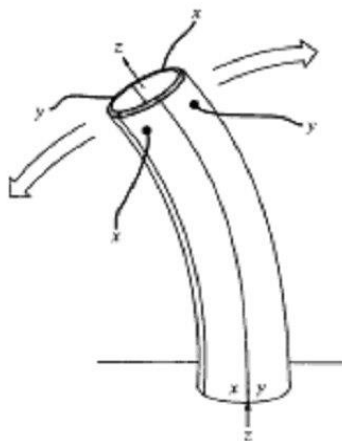


Figura 13 – 7. Elementos de barrido piezoeléctrico de diseño de tubo segmentado.

Los microscopios de barrido modernos no utilizan el diseño de trípode mostrado en la Figura 13 – 6 (a), sino que están formados por un dispositivo piezoeléctrico que tiene forma de tubo hueco como el que se muestra en la Figura 13 – 7.

La superficie exterior del tubo tiene entre 6 y 12 *mm* de diámetro y entre 12 y 24 *mm* de longitud y está recubierta con una capa delgada de metal. Esta capa conductora se divide a su vez en cuatro segmentos iguales separados por unas bandas verticales que no están recubiertas de metal. La aplicación de potenciales a las tiras opuestas de metal produce una flexión del tubo en las direcciones *x* e *y* tal y como se indica. Igualmente, la aplicación de un potencial a lo largo del eje interior del cilindro produce con toda probabilidad un alargamiento o acercamiento del tubo en la dirección *z*. Por tanto, aplicando los potenciales adecuados se puede lograr desplazar en las tres dimensiones una punta situada en el centro de uno de los extremos del cilindro.

13 – 22. El microscopio de fuerzas atómicas.

El microscopio de fuerzas atómicas, fue inventado en 1986⁹ y aventaja a los STM en que permite la resolución de átomos individuales tanto de superficies conductoras como aislantes. En estos microscopios, un dispositivo capaz de detectar fuerzas, formado por un conjunto de fleje y punta que se comporta como un cantilever¹⁰ es barrido en un rastreo programado sobre la superficie de la muestra. El campo de fuerzas actúa entre la superficie de la muestra y el fleje (*cantilever*) provocando ligeras desviaciones del fleje que se detectan mediante un sistema óptico. Al igual que en los STM, el movimiento de la punta, o a veces de la muestra, se logra mediante un tubo piezoeléctrico. Durante un barrido, se mantiene constante el campo de fuerzas sobre la punta. Esto hace que la punta se mueva hacia arriba o hacia abajo según el contorno de la superficie que barre. Un detector electrónico proporciona la información topográfica en forma de imagen tridimensional.

La Figura 13 – 8 muestra el diseño corriente de un AFM. El sistema de movimiento es un dispositivo tubular piezoeléctrico que desplaza la muestra en las direcciones *x*, *y* y *z* bajo la punta. Un haz procedente de una fuente de radiación láser es reflejado por el fleje a un fotodiodo segmentado que detecta el movimiento de la sonda. La señal del detector del láser es entonces realimentada en el transductor piezoeléctrico que está en contacto con la muestra, lo que provoca el movimiento de la muestra hacia arriba y hacia abajo para mantener constante el campo de fuerzas entre la punta y la muestra. La lectura de salida del fotodiodo controla entonces, el campo de fuerzas aplicado en la punta de tal manera que este permanezca constante. En otras palabras, el sistema de control óptico es análogo al sistema de control de la corriente por efecto túnel en el STM.

⁹ G. Binnig C F. Quate y C. Gerber *Phys Rev. Lett.* **1986.** 56. 930. Para un artículo de revisión sobre AFM, véase D. R. Louder y B. A. Parkinson. *Anal. Chem.* 1995, 67, 297^a. Para las descripciones de diversos instrumentos comerciales de AFM, véase A. Newman. *Anal Chem.*, 1996. 68. 267A.

¹⁰ Se denomina cantilever a aquella parte de un miembro estructural que se extiende más allá de su soporte y que en virtud de su rigidez es capaz de soportar cargas y resistir la presión lateral.

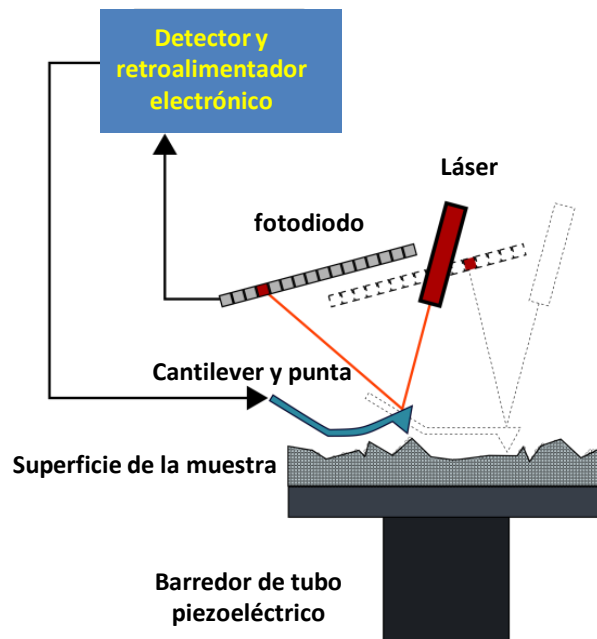


Figura 13 – 8. Vista lateral de un detector óptico de la flexión del fleje. Típicamente, el sistema es tan sensible como $0,01 \text{ nm}$ con los barridos de la punta a la superficie de la muestra.

La eficacia del microscopio de fuerzas atómicas depende críticamente de las características de la punta y del fleje. En los primeros microscopios de AFM los flejes eran obtenidos por cortes mecánicos de láminas muy finas de metal y las puntas se fabricaban a partir de partículas de diamante pulverizadas. Las puntas se pegaban laboriosamente a los flejes. Hoy en día este método rudimentario se ha reemplazado por los métodos de producción en masa de semiconductores en los que los conjuntos punta/fleje se obtienen por ataques a obleas de silicio, óxido de silicio o nitruro de silicio. Los flejes y las puntas son muy delicados y pequeños generalmente de unas pocas decenas de micrómetros de longitud, menores de diez micrómetros de anchura y aproximadamente de un micrómetro de espesor. Las puntas son forma de pirámide o de cono tienen unos pocos micrómetros de altura.

13 – 23. Degeneración de los niveles de energía

Si en vez de considerar el movimiento unidimensional de la partícula suponemos que la misma está en una caja poliédrica de lados a , b y c y que se puede mover en cualquier dirección del espacio, conviene ubicar el origen de un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales en un vértice e imponerle las siguientes restricciones a su energía potencial:

$$U(x, y, z) = 0 \quad \text{en la región} \quad \begin{cases} 0 < x < a \\ 0 < y < b \\ 0 < z < c \end{cases}$$

$U = \infty$ en todo otro caso

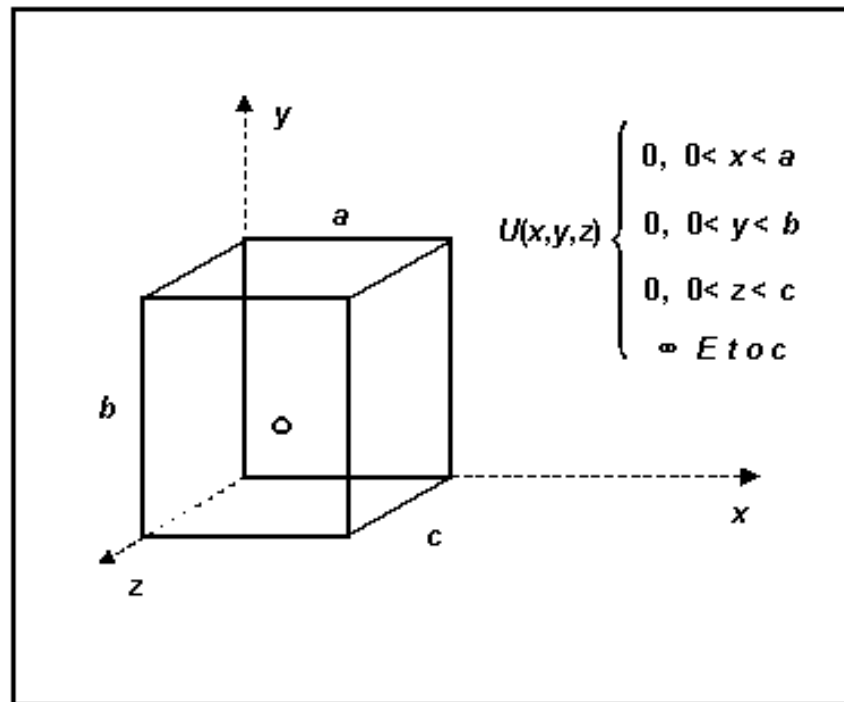


Figura 13 – 9. Partícula en una caja tridimensional

La solución de la ecuación de Schrödinger para este caso es

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

y la función de onda toma la forma

$$\Psi(x, y, z) = \left(\frac{8}{abc} \right)^{1/2} \text{sen} \left(n_x \pi \frac{x}{a} \right) \text{sen} \left(n_y \pi \frac{y}{b} \right) \text{sen} \left(n_z \pi \frac{z}{c} \right)$$

Si la caja es un cubo $a = b = c$, la energía toma la forma

$$E(n) = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

y la función de onda dependerá de los valores de n . Haciendo $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = k^2$ la energía toma la forma

$$E(n) = \frac{h^2}{8ma^2} k^2$$

Notemos que la energía sólo depende de k^2 . Esto significa que todos los estados correspondientes a los distintos valores de n que dan el mismo valor para k tienen la misma energía.

Sin embargo, cuando se alteran los valores de los números cuánticos n sin cambiar el valor de k , la función de onda también cambia

$$\Psi_{2,1,1} \neq \Psi_{1,1,2} \neq \Psi_{1,2,1}$$

Problemas

13.20. Encontrar las funciones de onda y las correspondientes energías para los estados estacionarios de una partícula en una caja de potencial tridimensional de lados a , b y c .

Solución:

Para una partícula en una caja tridimensional de lados a , b y c ., la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

Se tratará de separar las variables expresando la función $\Psi(x,y,z)$ como

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

Sustituyendo la función $\Psi(x,y,z)$ en la ecuación de Schrödinger y dividiendo por $X(x)Y(y)Z(z)$ se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} \right) = E$$

Como las coordenadas x , y , z son independientes entre sí, cada uno de los términos del primer miembro debe ser constante. Llamando a esas constantes E_x , E_y y E_z , el problema se reduce a tres problemas unidimensionales cuyas soluciones ya se han dado. Por lo tanto, la solución general es

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \operatorname{sen} \frac{n_x \pi x}{a} \operatorname{sen} \frac{n_y \pi y}{b} \operatorname{sen} \frac{n_z \pi z}{c}$$

con $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$

$$y \quad E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

13.21. Considere una partícula de masa m en una caja cúbica con $U = 0$ en $0 \leq x, y, z \leq L$.

a) ¿Es $(1/\sqrt{2})(\Psi_{5,1,1} - \Psi_{3,3,3})$ una función propia de este sistema?

b) Estime la probabilidad de encontrar a la partícula en un volumen elemental $\Delta V = 10^{-3} V$ en el centro de la caja cuando el sistema se encuentra en su estado de más baja energía. Compare con el valor clásico de probabilidad: 0,001

Solución:

a) Sí, Dado que $\Psi_{5,1,1}$ y $\Psi_{3,3,3}$ son funciones propias que corresponden a estados degenerados ($5^2 + 1^2 + 1^2 = 3^2 + 3^2 + 3^2$), cualquier combinación lineal de ellas será también una función propia.

$$\hat{H}\Psi_1 = E_1\Psi_1 \quad \text{y} \quad \hat{H}\Psi_2 = E_2\Psi_2$$

$$E_1 = E_2 = E \quad \text{y} \quad \phi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$$

$$\text{Luego } \hat{H}\phi = c_1\hat{H}\Psi_1 + c_2\hat{H}\Psi_2 = c_1E_1\Psi_1 + c_2E_2\Psi_2 = E(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = E\phi$$

b) En lugar de integrar podemos tomar directamente el valor de $\Psi^2\Delta V$ debido a que ΔV es lo suficientemente pequeño como para considerar que Ψ^2 es aproximadamente constante.

$$\Psi^2 = (\sqrt{2}/L)^6 \text{sen}^2(\pi/2)\text{sen}^2(\pi/2)\text{sen}^2(\pi/2) = 8/L^3$$

$$\Delta V = 0,001L^3$$

$$\Psi^2\Delta V = 0,008$$

Notamos que la probabilidad mecánico cuántica de encontrar a la particular en el centro de la caja cúbica es 8 veces mayor que la probabilidad clásica (distribución uniforme).

13.22. Dado que la alteración de los valores de los números cuánticos n sin cambiar el valor de k , produce cambios en la función de onda, un cierto nivel de energía puede estar asociado con varias funciones de onda o estados dinámicos. Cuando sucede esto se dice que existe *degeneración* o que los autovalores están *degenerados*.

n_x	n_y	n_z	E ($8ma^2/h^2$)	<i>Degeneración</i> (g)
1	1	1	3	1
1	1	2	6	3
1	2	1	6	3
2	1	1	6	3
2	2	1	9	3

2	1	2	9	3
1	2	2	9	3
3	1	1	11	3
1	3	1	11	3
1	1	3	11	3
2	2	2	12	1
1	2	3	1	6
3	2	1	1	6
2	3	1	1	6
1	3	2	1	6
2	1	3	1	6
3	1	2	1	6

Figura 13 – 10 Tabla de niveles de energía y degeneración para una partícula en una caja cúbica.

El *orden de degeneración* de un nivel de energía, designado usualmente por g , es igual al número de funciones de onda diferentes (linealmente independientes o — lo que es lo mismo — que no sean combinación lineal unas de otras) que corresponden a un mismo autovalor.

En la tabla de la Figura 13 –10 se ilustran los primeros seis niveles de energía correspondientes a una partícula en movimiento en una caja cúbica.

En general, se asocia la mayor simetría de un sistema con una mayor degeneración

Hemos dicho en la Sección 13 – 9 que cuando dos operadores son conmutables, cualquier función propia para uno de ellos también es función propia para el otro. Por lo tanto si

$$i\hat{H}\Psi_i = E\Psi_i ; i = 1, 2, \dots, n$$

habrá un conjunto de funciones

$$\Phi = \sum c_i \Psi_i \Rightarrow \hat{H} \Phi = E \Phi \quad \forall c_i \in \mathfrak{R}$$

Problema

13.23. Considere una partícula en una caja cúbica. ¿Cuál es la degeneración del nivel que tiene una energía que es 3 veces la del más bajo nivel?

Solución:

La energía de una partícula en una caja tridimensional está dada por

$$E(n) = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Para la energía del nivel fundamental, E_{111} , podemos escribir

$$E_{111} = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

Como se requiere que la energía sea el triple

$$3E_{111} = \frac{9h^2}{8ma^2}$$

Por lo tanto se deberá cumplir que

$$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 9$$

Esto lo satisfacen los siguientes números cuánticos (1,2,2) ; (2,1,2) y (2,2,1). Por lo tanto el nivel de degeneración es 3

13.24. Para una partícula en una caja cúbica de lado a : (a) ¿Cuántos estados tienen energías en el rango de 0 a $16h^2/8ma^2$? (b) ¿Cuántos niveles de energía caen en ese rango?

Solución:

En este caso, los niveles de energía están dados por

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

De esta expresión se deduce:

(a) que el número de estados con energías en el rango de 0 a $16h^2/8ma^2$ es 17, y

(b) que corresponden a 6 niveles de energía.

n_x, n_y, n_z	$\frac{E_{n_x, n_y, n_z}}{\frac{h^2}{8ma^2}}$	Degeneración	n_x, n_y, n_z	$\frac{E_{n_x, n_y, n_z}}{\frac{h^2}{8ma^2}}$	Degeneración
1 1 1	3	1	3 1 1	11	
1 1 2	6	3	2 2 2	12	1

1 2 1	6		1 2 3	14	6
2 1 1	6		1 3 2	14	
1 2 2	9	3	2 1 3	14	
2 1 2	9		2 3 1	14	
2 2 1	9		3 1 2	14	
1 1 3	11	3	3 2 1	14	
1 3 1	11				

13.25. Para una partícula en una caja tridimensional de lados a , b y c con $a \neq b = c$, construya una tabla de n_x , n_y , n_z , las energías y las degeneraciones de los niveles con números cuánticos en el rango de 1 a 5 (Tomar $a^2/b^2 = 2$ y expresar sólo los primeros 25 estados).

Solución:

En este caso, los niveles de energía son $E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + 2(n_y^2 + n_z^2))$

En el rango de números cuánticos de 1 a 5 existen 125 estados, los 25 primeros son

n_x, n_y, n_z	$\frac{E_{n_x, n_y, n_z}}{\frac{h^2}{8ma^2}}$	Degeneración	n_x, n_y, n_z	$\frac{E_{n_x, n_y, n_z}}{\frac{h^2}{8ma^2}}$	Degeneración
1 1 1	5	1	2 1 3	24	2
2 1 1	8	1	2 3 1	24	
1 1 2	11	2	3 2 2	25	1
1 2 1	11		4 1 2	26	2
3 1 1	13	1	4 2 1	26	
2 1 2	14	2	1 2 3	27	2
2 2 1	14		1 3 2	27	
1 2 2	17	1	3 1 3	29	3
3 1 2	19	2	3 3 1	29	
3 2 1	19		5 1 1	29	
2 2 2	20	2	2 2 3	30	2
4 1 1	20		2 3 2	30	
1 1 3	21	2			
1 3 1	21				

Nótese que en este caso además de degeneración debida a la simetría se producen casos de degeneración accidental (Véase cuando la energía vale $E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{29h^2}{8ma^2}$).

13.26. Considere una partícula de masa m en una caja cúbica con $U = 0$ en $0 \leq x, y, x \leq L$.

a) ¿Es $(1/\sqrt{2})(\Psi_{5,1,1} - \Psi_{3,3,3})$ una función propia de este sistema?

b) Estime la probabilidad de encontrar a la partícula en un volumen elemental $\Delta V = 10^{-3} V$ en el centro de la caja cuando el sistema se encuentra en su estado de más baja energía. Compare con el valor clásico de probabilidad: 0,001

Solución:

a) Sí, Dado que $\Psi_{5,1,1}$ y $\Psi_{3,3,3}$ son funciones propias que corresponden a estados degenerados ($5^2 + 1^2 + 1^2 = 3^2 + 3^2 + 3^2$), cualquier combinación lineal de ellas será también una función propia.

$$\hat{H}\Psi_1 = E_1\Psi_1 \quad \text{y} \quad \hat{H}\Psi_2 = E_2\Psi_2$$

$$E_1 = E_2 = E \quad \text{y} \quad \phi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$$

$$\text{Luego } \hat{H}\phi = c_1\hat{H}\Psi_1 + c_2\hat{H}\Psi_2 = c_1E_1\Psi_1 + c_2E_2\Psi_2 = E(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = E\phi$$

b) En lugar de integrar se puede tomar directamente el valor de $\Psi^2\Delta V$ debido a que ΔV es lo suficientemente pequeño como para considerar que Ψ^2 es aproximadamente constante.

$$\Psi^2 = \left(\frac{2}{L}\right)^{6/2} \text{sen}^2 \frac{\pi}{2} \text{sen}^2 \frac{\pi}{2} \text{sen}^2 \frac{\pi}{2} = \frac{8}{L^3}$$

$$\Delta V = 0,001L^3$$

$$\Psi^2\Delta V = 0,008$$

Notamos que la probabilidad mecánico cuántica de encontrar a la particular en el centro de la caja cúbica es 8 veces mayor que la probabilidad clásica (distribución uniforme).

13 –24. Funciones de onda del oscilador armónico

En la sección 13 –13 tratamos el problema del oscilador armónico y mediante la ecuación (13 – 35) encontramos los valores E de energía que son soluciones de la ecuación de Schrödinger. A partir de esta ecuación se puede demostrar¹¹ que la función de onda Ψ toma la forma

¹¹ Para un desarrollo más detallado ver Levine I. N. *Quantum Chemistry* 5th edition. Chapter 4.

$$\Psi_v(x) = N_v e^{-y^2/2} H_v(y) \quad (13 - 102)$$

En esta ecuación H_v es un polinomio de Hermite cuya expresión general es

$$H_v(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \quad (13 - 103)$$

N_v es el factor de normalización que hace

$$\int \Psi(x)^* \Psi(x) dx = 1$$

$$N_v = \left(\frac{1}{2^n n!} \right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} \quad (13 - 104)$$

$$\alpha \equiv 2\pi v \frac{m}{\hbar}$$

$$y = \alpha^{1/2} x$$

Las soluciones de un polinomio hermítico H_v para distintos valores de n son

$$H_0 = 1$$

$$H_1 = 2y$$

$$H_2 = 4y^2 - 2$$

$$H_3 = 8y^3 - 12y$$

Todos los polinomios de Hermite de orden $n > 2$ se pueden expresar en términos de los dos polinomios anteriores $H_{n-2}(y)$ y $H_{n-1}(y)$, mediante la siguiente relación de recurrencia.

$$H_n(y) = 2y H_{n-1}(y) - 2(n-1)H_{n-2}(y) \quad (13 - 105)$$

Problema:

13.27. Utilizando las ecuaciones (13 - 102), (13 - 103) y (13 - 104) encontrar las funciones de onda de un oscilador armónico unidimensional para el estado fundamental y los primeros dos estados excitados.

SoluciónSiendo $H_0 = 1$

$$\begin{aligned}\Psi_0(x) &= \left(\frac{1}{2^0 0!}\right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-y^2/2} \\ &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-y^2/2}\end{aligned}$$

como $y = \alpha^{1/2} x$

$$\Psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$$

Para el primer estado excitado

$$\begin{aligned}\Psi_1(x) &= \left(\frac{1}{2^1 1!}\right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-y^2/2} 2y \\ &= \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} e^{-y^2/2} 2y \\ &= \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} 2\alpha^{1/2} x \\ &= \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} (16\alpha^2)^{1/4} x \\ \Psi_1 &= \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2}\end{aligned}$$

Para el segundo estado excitado

$$\begin{aligned}\Psi_2(x) &= \left(\frac{1}{2^2 2!}\right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-y^2/2} (4y^2 - 2) \\ &= \left[4y\left(\frac{1}{8}\right)^{1/2} - 2\left(\frac{1}{8}\right)^{1/2}\right] \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-y^2/2}\end{aligned}$$

$$= \left[2y \left(\frac{1}{2} \right)^{1/2} - \left(\frac{1}{2} \right)^{1/2} \right] \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-y^2/2}$$

$$= (2y - 1) (\alpha)^{1/4} e^{-y^2/2}$$

Como $y = \alpha^{1/2} x$

$$\Psi_2(x) = (\alpha)^{1/4} \alpha (2\alpha x^2 - 1) e^{-\alpha x^2/2}$$

13.28. Calcule la solución del polinomio de Hermite para $n = 4$ utilizando la (13 – 103) y verifique el valor obtenido mediante la fórmula de recurrencia (13 – 105)

Solución:

Los polinomios de Hermite responden a la expresión general

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}$$

para $n = 4$ es

$$H_4(y) = (-1)^4 e^{y^2} \frac{d^4}{dy^4} e^{-y^2}$$

Las derivadas de $\exp(-y^2)$ son

$$\frac{d}{dy} e^{-y^2} = -2ye^{-y^2}$$

$$\frac{d^2}{dy^2} e^{-y^2} = (4y^2 - 2)e^{-y^2}$$

$$\frac{d^3}{dy^3} e^{-y^2} = (-8y^3 + 12y)e^{-y^2}$$

$$\frac{d^4}{dy^4} e^{-y^2} = (16y^4 - 48y^2 + 12)e^{-y^2}$$

$$H_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12$$

La fórmula recursiva de los polinomios está dada por la ecuación (13 – 105)

$$H_n(y) = 2y H_{n-1}(y) - 2(n-1)H_{n-2}(y)$$

Siendo

$$H_2 = 4y^2 - 2$$

$$H_3 = 8y^3 - 12y$$

$$\begin{aligned} H_4(y) &= 2y H_3(y) - 2(4-1)H_2(y) \\ &= 2y(8y^3 - 12y) - 6(4y^2 - 2) \\ &= 16y^4 - 48y^2 + 12 \end{aligned}$$

En el gráfico de la Figura 13 –7 se representan las funciones de onda correspondientes a los cuatro primeros niveles de energía del oscilador armónico. La zona encerrada por la curva parabólica representa los valores permitidos de potencial.

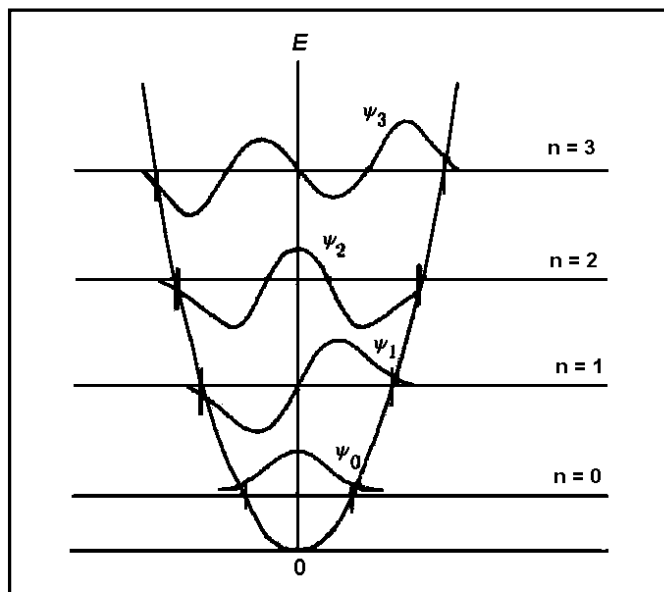


Figura 13 – 11. Representación gráfica de las funciones de onda correspondientes a los cuatro primeros niveles de energía del oscilador armónico.

Según la teoría clásica la partícula está constreñida a moverse dentro de los límites fijados por la parábola, para cada valor de energía. Sin embargo, para la Mecánica Cuántica existe una probabilidad de que esté en otras regiones, lo que se observa con las curvas de Ψ_n que atraviesan la superficie parabólica.

Problema:

13.29. Calcular la energía del punto cero de un oscilador armónico consistente en una partícula de masa $2,33 \times 10^{-26} \text{ kg}$ y constante de fuerza 155 N m^{-1} .

Solución:

La energía del oscilador armónico está dada por

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

ν_0 es $(1/2\pi) (k_h/m)^{1/2}$ y se llama *frecuencia natural* del oscilador armónico. En el estado fundamental $v = 0$ y

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{4\pi} h \left(\frac{k_h}{m} \right)^{1/2} \\ &= \frac{1}{4\pi} 6,626 \times 10^{-34} \left(\frac{155}{2,33 \times 10^{-26}} \right)^{1/2} \\ &= 4,30 \times 10^{-21} \text{ J} \end{aligned}$$

13 – 25. Momento angular

Hasta ahora hemos visto que la energía de una partícula confinada está cuantizada. Debemos explorar la posibilidad de que otras cantidades físicas también estén cuantizadas, es decir, restringidas a sólo ciertos valores para el sistema en que se encuentran. En la mayoría de los ejemplos que se estudian en Mecánica Cuántica el momentum y la energía son constantes de movimiento. Es razonable investigar si otras constantes de movimiento están cuantizadas o no. Como preparatorio consideraremos qué criterios se pueden usar para decidir a qué propiedades de un sistema se les puede asignar valores definidos en forma simultánea.

En la sección 13 –15 postulamos que si la función de estado Ψ es una función propia del operador \hat{A} con valor propio s , entonces una medida de la propiedad física A dará como resultado s . Si Ψ es simultáneamente una función propia de dos operadores \hat{A} y \hat{B} , esto es si $\hat{A} \Psi = s\Psi$ y $\hat{B} \Psi = w\Psi$, entonces le podemos asignar simultáneamente valores definidos a las cantidades físicas A y B . Surge la siguiente pregunta: ¿Cuándo le será posible a Ψ ser simultáneamente una función propia de dos operadores diferentes? Para responderla se deben probar los siguientes dos teoremas.

Primero, una condición necesaria para la existencia de un conjunto completo de autofunciones simultáneas es que los operadores conmuten entre sí. Recíprocamente, si \hat{A} y \hat{B} son dos operadores correspondientes a cantidades físicas que conmutan, existe un conjunto completo de funciones que son funciones propias tanto de \hat{A} como de \hat{B} . Esto es, si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ entonces Ψ puede ser tanto función propia de \hat{A} como de \hat{B} .

Problema:

13.30. Sabiendo que el operador \hat{x} es $x \cdot$ y que $[\partial/\partial x, x]=1$ use las propiedades de los conmutadores para encontrar (a) $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ (b) $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$ para un sistema de una partícula en tres dimensiones

Solución:

$$(a) \text{ como } \hat{p}_x = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \left[\hat{x}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right]$$

de acuerdo con la propiedad

$$[k\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}, k\hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}]$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \frac{\hbar}{i} \left[\hat{x}, \frac{\partial}{\partial x} \right] = -\frac{\hbar}{i} \left[\frac{\partial}{\partial x}, \hat{x} \right] = -\frac{\hbar}{i}$$

(b) Usando la propiedad

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x^2] = [\hat{x}, \hat{p}_x] \hat{p}_x + \hat{p}_x [\hat{x}, \hat{p}_x] = -\frac{\hbar}{i} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) + \left(-\frac{\hbar}{i} \right) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) = 2\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x}$$

Dado que $[\hat{x}, \hat{p}_x] \neq 0$, la función de estado no puede ser simultáneamente una función propia de \hat{x} y de \hat{p}_x . Consecuentemente no podemos asignar simultáneamente valores definidos a x y a p . En otras palabras

Es imposible determinar con exactitud y en forma simultánea la posición y la cantidad de movimiento de una partícula en movimiento.

Se puede demostrar que \hat{x} y \hat{H} no conmutan. Por lo tanto no se le pueden asignar valores definidos simultáneos a la posición y a la energía de una partícula en movimiento. Un estado estacionario, caracterizado por una energía definida, muestra un rango de valores de x , la probabilidad de observar varios valores de x está dada por el postulado de Born.

Si una función de estado no es función propia de un operador \hat{A} , al medir la propiedad A en distintos sistemas encontraremos resultados diferentes. Muchas veces queremos tener alguna medida de la dispersión en el conjunto de valores observados. Si $\langle A \rangle$ es el promedio de esos valores, la desviación de cada medida respecto del promedio es $A_i - \langle A \rangle$. Si promediásemos todas las desviaciones, el resultado sería 0 ya que se cancelarían las desviaciones negativas con las positivas. En consecuencia, para hacer positivas todas las desviaciones las elevamos al cuadrado. El promedio de los cuadrados de las desviaciones se llama la *varianza de A*. En Estadística la varianza se simboliza mediante σ_A^2 . En cambio, en Mecánica Cuántica se la simboliza con $(\Delta A)^2$.

$$(\Delta A)^2 \equiv \sigma_A^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \int \Psi^* (A - \langle A \rangle)^2 \Psi d\tau$$

donde se ha usado la expresión (13 – 49) para el valor medio. Esta definición es equivalente a

$$(\Delta A)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (13 - 106)$$

La raíz cuadrada positiva de la varianza se llama *desviación estándar* [σ_A o ΔA]. La desviación estándar es el medidor de dispersión más ampliamente utilizado y se lo toma como una medida de la “incertidumbre” en la propiedad A .

Para el producto de las desviaciones estándar de dos propiedades de un sistema mecánico cuántico cuya función de estado es Ψ , se puede demostrar que

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \Psi d\tau \right| \quad (13 - 107)$$

Si \hat{A} y \hat{B} conmutan la integral vale cero, entonces tanto ΔA como ΔB pueden ser cero.

Problema:

13.31. Para una partícula que se mueve en una dirección x habrá una indeterminación Δx en el valor de x y una indeterminación Δp_x en el valor de p_x . Sea Ψ la función de onda asociada al movimiento de la partícula, exprese $\Delta x \Delta p_x$ en función de la constante de Planck

Solución

Aplicando la (13 – 79) a las indeterminaciones de x y de p_x

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [\hat{x}, \hat{p}_x] \Psi d\tau \right|$$

De acuerdo con lo que encontramos en el problema 14

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \frac{\hbar}{i}$$

y

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* \left(-\frac{\hbar}{i} \right) \Psi d\tau \right|$$

como $|z w| = |z| |w|$ y $-1/i = i$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} |\hbar| \left| \int \Psi^* i \Psi d\tau \right|$$

Para las funciones de onda normalizadas la integral $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar$$

Esta es la expresión cuantitativa del *principio de incertidumbre de Heisenberg*

Consideremos una partícula en movimiento de masa m . Si emplazamos un sistema de coordenadas cartesianas adecuado podemos llamar r al vector que va desde el origen de coordenadas hasta la posición instantánea del centro de masa de la partícula. Indicando con \check{i} , \check{j} y \check{k} a los respectivos versores según los ejes x , y , z el radio vector queda determinado por

$$r = \check{i} x + \check{j} y + \check{k} z$$

donde x , y y z son las coordenadas del centro de masa de la partícula en un instante dado. Esas coordenadas son funciones del tiempo. Definiendo el vector velocidad v como la derivada temporal del vector posición tendremos

$$v = \frac{dr}{dt} = \check{i} \frac{dx}{dt} + \check{j} \frac{dy}{dt} + \check{k} \frac{dz}{dt}$$

Las componentes del vector velocidad según los tres ejes son

$$v_x = dx/dt \quad v_y = dy/dt \quad v_z = dz/dt$$

El momento angular de una partícula se define por el producto vectorial

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

\vec{p} es la cantidad de movimiento mv . El valor del momento angular surge de resolver el determinante

$$L = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

de aquí se obtiene

$$L_x = yp_z - zp_y$$

$$L_y = zp_x - xp_z$$

$$L_z = xp_y - yp_x$$

Se puede demostrar que el momento angular está cuantizado, es decir, sólo puede tener valores discretos.

Reemplazando p_x , p_y y p_z por los respectivos operadores, obtenemos las expresiones de los operadores de momento angular en las tres dimensiones

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Calculando los conmutadores de los tres pares de operadores del momento angular se obtiene

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$$

Utilizando los operadores del momento angular según las tres direcciones se puede construir un operador para el cuadrado del módulo del momento angular

$$\hat{L}^2 = |\hat{L}|^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

A partir de esta definición se demuestra que

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

En el Apéndice A se transforman las componentes del vector momento angular a coordenadas polares

Problema:

13.32. Evaluar el conmutador de \hat{L}^2 con la componente del momento angular según el eje z.

Solución:

Siendo $\hat{L}^2 = |\hat{L}|^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ es

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \\ &= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \end{aligned}$$

como

$$[\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] = 0$$

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] \\ &= [\hat{L}_x, \hat{L}_z] \hat{L}_x + \hat{L}_x [\hat{L}_x, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y, \hat{L}_z] \hat{L}_y + \hat{L}_y [\hat{L}_y, \hat{L}_z] \\ &= -i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_x - i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_x + i\hbar \hat{L}_x \hat{L}_y + i\hbar \hat{L}_x \hat{L}_y \\ &= 0 \end{aligned}$$

Recordemos que cuando dos operadores \hat{a} y \hat{b} conmutan

$$[\hat{a}, \hat{b}] = 0$$

Existe un conjunto completo de autofunciones comunes a ambos

$$\exists \{\Phi_i\} / \hat{a}\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad ; \quad \hat{b}\Phi_j = \chi_j \Phi_j$$

Esta propiedad permite establecer simultáneamente valores definidos de las propiedades a y b .

Puesto que \hat{L}^2 conmuta con cada uno de sus componentes, podemos especificar valores definidos para L^2 y para *una* cualquiera de sus componentes. El hecho de que ninguna pareja de componentes de L conmutan entre sí, impide que se pueda especificar más de una componente en forma simultánea

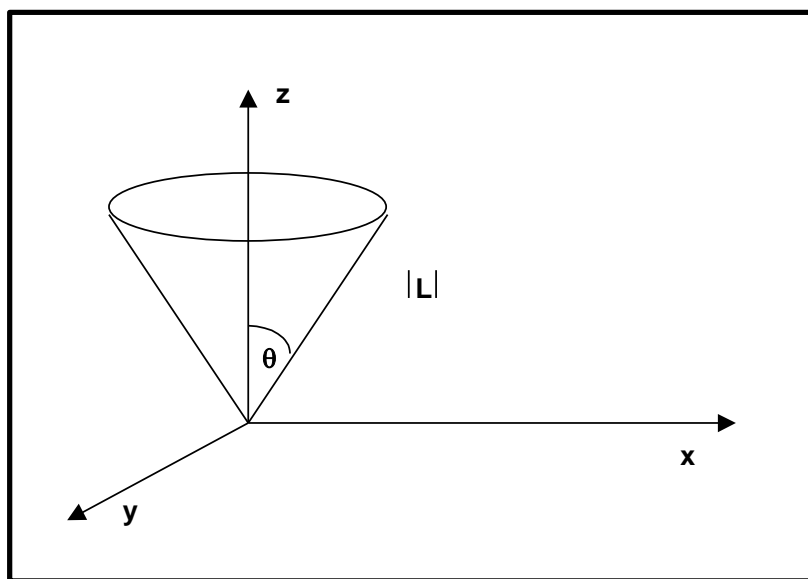


Figura 13 – 12. Representación gráfica del momento angular

Mientras que en Mecánica Clásica, cuando el momento angular se conserva cada una de las tres componentes tiene un valor definido, en Mecánica Cuántica no existe un momento angular que se pueda conocer completamente ya que para conocerlo con exactitud se deberían determinar *simultáneamente* los valores de sus tres componentes. Si conocemos L_z lo más que podemos saber de L_x y L_y es que están dentro de las indeterminaciones ΔL_x y ΔL_y que satisfacen la relación de indeterminación $\Delta L_x \Delta L_y \geq \frac{1}{2} \hbar L_z$. Esta relación es similar a las relaciones de indeterminación para la posición y la cantidad de movimiento. Como sólo podemos conocer $|L|$ y L_z no queda otra opción que imaginar al vector como realizando un movimiento de precesión alrededor del eje z formando un cierto ángulo. La representación gráfica de \hat{L} en un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales nos muestra que el vector momento angular está en algún lugar del cono de ángulo θ (Figura 13 – 12)

Hay evidencia experimental que el momento angular, además de su limitación en módulo, está restringido en cuanto a su dirección. Esta situación se denomina *cuantización espacial*. Esto

significa que el ángulo que forma L con el eje z (Figura 13 – 12) no es arbitrario sino que los valores de la componente L_z están cuantizados y dados por una expresión del tipo

$$L_z = m \ell \hbar$$

Para cada valor del momento angular hay $2\ell + 1$ valores de $m \ell$ o sea $2\ell + 1$ orientaciones diferentes de L . La cantidad $g = 2\ell + 1$ se denomina *degeneración espacial* del estado del momento angular. Se puede probar que esa degeneración del momento angular es consecuencia de la simetría esférica del movimiento bajo la acción de una fuerza central.

13 – 26. Momento angular y números cuánticos

En la Mecánica Cuántica se encuentran varios ejemplos en los que hay un momento angular:

Una molécula en rotación tiene momento angular

Un electrón orbital puede tener momento angular

Los electrones y ciertos núcleos tienen momento angular intrínseco (espín).

Hemos visto que cuando dos operadores conmutan hay un conjunto de funciones propias comunes. Los pares

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_s] = 0 \quad s \equiv x, y, z$$

sí conmutan. De aquí que, para una partícula simple, se puedan encontrar los valores propios y las funciones propias de \hat{L}^2 y de \hat{L}_s . Que ambos operadores conmuten, implica que cualquier función propia de uno es también función propia del otro. Sea $Y(\theta, \varphi)$ una función propia del operador \hat{L}_z . Entonces

$$\hat{L}_z Y(\theta, \varphi) = b Y(\theta, \varphi)$$

Como los operadores \hat{L}^2 y \hat{L}_z conmutan

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = c Y(\theta, \varphi)$$

donde la función $Y(\theta, \varphi)$ está expresada en coordenadas polares¹². En estas expresiones deben hallarse los valores propios b y c . Resolviendo¹³ se encuentra

¹² Se puede demostrar que mientras que en coordenadas cartesianas el momento angular es función de tres variables

$$b = m\hbar \quad m = \dots - 3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots \quad (13-108)$$

$$c = \ell(\ell+1)\hbar^2 \quad \ell = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (13-109)$$

m recibe el nombre de *número cuántico magnético* y ℓ es el *número cuántico del momento angular*.

Para hallar la relación entre m y ℓ se transforma la función $Y(\theta, \varphi)$ en el producto de dos funciones, una que es sólo función de θ y la otra que es sólo función de φ

$$Y(\theta, \varphi) = S(\theta) \cdot T(\varphi) \quad (13-110)$$

Resolviendo se encuentra que

$$T_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\varphi} \quad (13-111)$$

encontrándose que el valor absoluto de m no puede superar el de ℓ

$$|m| \leq \ell$$

de donde

$$m = -\ell, -\ell+1, -\ell+2, \dots, 0, 1, \dots, \ell \quad (13-112)$$

Esto es, los valores del número cuántico magnético no sólo están cuantificados sino que están restringidos por los del número cuántico angular pudiendo variar entre $-\ell$ y ℓ incluyendo el cero. Resolviendo la (13-82) se encuentra

$$S_{\ell,m}(\theta) = \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!} \right]^{1/2} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta)$$

en la que la función P para un cierto valor del número ℓ y una cierta coordenada w es

$$P_{\ell}^{|m|}(w) = \frac{1}{2^{\ell} \cdot \ell!} (1-w^2)^{m/2} \frac{d^{\ell+|m|}}{dw^{\ell+|m|}} (w^2-1)^{\ell} \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

Las funciones $P_{\ell}^{|m|}(w)$ se conocen como *funciones asociadas de Legendre*. Algunos de sus valores son

$$P_0^0(w) = 1$$

$$P_1^0(w) = w$$

(x, y, z) en coordenadas polares es función de dos $(\theta$ y $\phi)$

¹³ Para una deducción completa, ver Levine, Sección 5.3

$$P_1^1(w) = (1 - w^2)^{1/2}$$

$$P_2^0(w) = \frac{1}{2}(3w^2 - 1)$$

y reemplazando las expresiones de $T_m(\varphi)$ y de $S_{\ell,m}(\theta)$ en la función $Y(\theta, \varphi)$ (13 – 85)

$$Y_{m,\ell}(\theta, \varphi) = \left[\frac{(2\ell + 1)(\ell - |m|)!}{4\pi(\ell + |m|)!} \right]^{1/2} P_\ell^{|m|}(\cos \theta) e^{-im\varphi} \quad (13 - 113)$$

En definitiva: Los autovalores y las autofunciones de los operadores \hat{L}^2 y \hat{L}_z se pueden determinar y se encuentra que para una partícula simple cuya función de onda asociada es ψ

$$\hat{L}^2 \psi = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \psi \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

$$\hat{L}_z \psi = m\hbar \psi \quad m = -\ell, -\ell + 1, -\ell + 2, \dots, 0, 1, \dots, \ell$$

Por lo tanto, los valores permitidos del cuadrado de la magnitud del momento angular están dados por $\ell(\ell + 1)\hbar^2$ y la magnitud del momento angular estará dada por $[\ell(\ell + 1)]^{1/2}\hbar$. La magnitud de la componente z del momento angular es $|m|\hbar$. El valor máximo de \hat{L}_z será $\ell\hbar$ si lo elevamos al cuadrado obtenemos $\hat{L}_z^2 = \ell^2\hbar^2$. Este valor es indudablemente menor que $\hat{L}^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2$. Esta diferencia es la que establece la indeterminación en los valores de las otras componentes del momento angular.

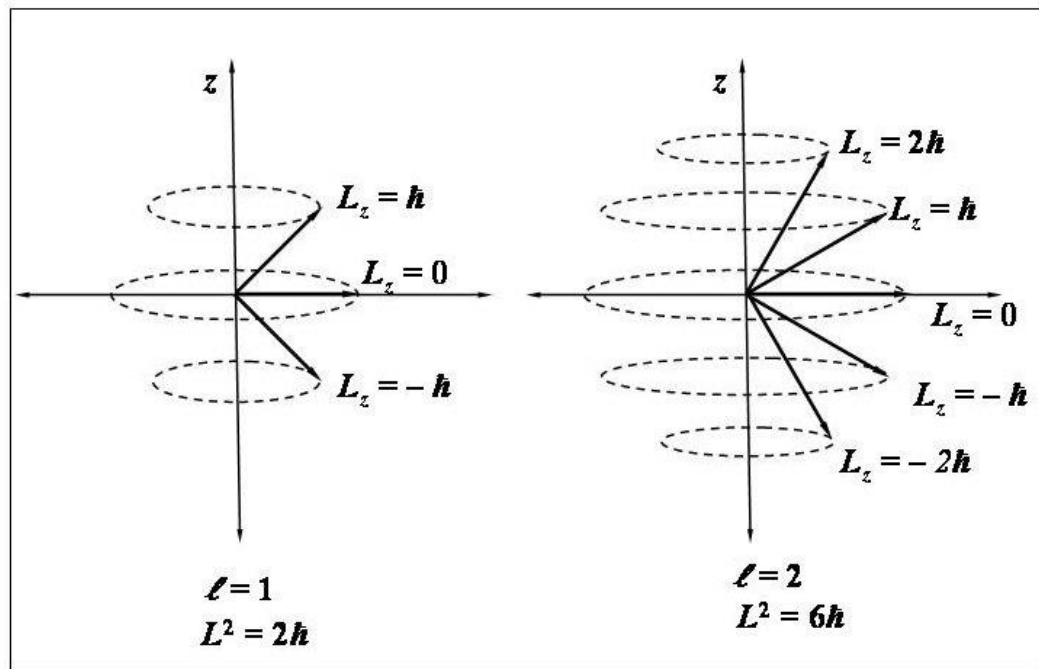


Figura 13 – 13. Orientaciones posibles del momento angular para $\ell = 1$ y para $\ell = 2$

En la Figura 13 – 13 se representan las orientaciones posibles del vector momento angular para $\ell = 1$ y para $\ell = 2$. En ausencia de campos eléctricos o magnéticos hay una degeneración de $2\ell + 1$, ya que para toda magnitud del vector momento angular, hay $2\ell + 1$ valores de m .

Problemas

13.33. Calcular los valores posibles de los ángulos que forme el vector \mathbf{L} con el eje z cuando el número cuántico azimutal $\ell = 2$

Solución:

Cuando $\ell = 2$; $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$

Siendo $L^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2$ es $|L| = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$

$$|L_z| = m_\ell \hbar$$

Los valores posibles serán

$$\ell = 2, m_\ell = 2 : \cos \theta = \frac{2\hbar}{\sqrt{6}\hbar} = 0,816; \theta = 35,2^\circ$$

$$\ell = 2, m_\ell = 1 : \cos \theta = \frac{\hbar}{\sqrt{6}\hbar} = 0,408; \theta = 65,9^\circ$$

$$\ell = 2, m_\ell = 0 : \theta = 90^\circ$$

$$\ell = 2, m_\ell = -1 : \theta = (180^\circ - 65,9^\circ) = 114^\circ$$

$$\ell = 2, m_\ell = -2 : ; \theta = (180^\circ - 35,2^\circ) = 144,8^\circ$$

13.34. Expresar los operadores del momento angular según las tres coordenadas cartesianas en función de las coordenadas polares

Solución:

El operador del momento angular según la coordenada x es

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial z} - r \cos \theta \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

Reemplazando $\partial/\partial y$ y $\partial/\partial z$ por los respectivos valores obtenidos en el Problema

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left[r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\operatorname{sen} \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - r \cos \theta \left(\operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \operatorname{sen} \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right]$$

$$\hat{L}_x = i\hbar \left[\operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right]$$

Obtenemos también

$$\hat{L}_y = i\hbar \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \phi \operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \quad \text{y} \quad \hat{L}_z = i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Elevando al cuadrado cada uno de los operadores \hat{L}_x , \hat{L}_y y \hat{L}_z y sumándolos, encontramos el operador \hat{L}^2 . El resultado es

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right]$$

Observamos que mientras los operadores de momento angular dependen de las tres coordenadas cartesianas, son sólo función de las coordenadas polares θ y ϕ .

13 – 27. El Campo de fuerzas central

Se dice que un campo de fuerzas es central cuando las fuerzas que actúan sobre las distintas partículas que en él se encuentran dependen de la distancia de cada una de ellas a un punto.

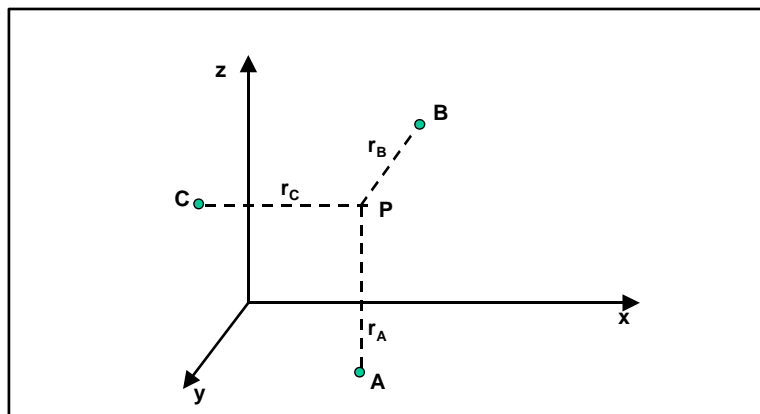


Figura 13 –14. Representación de tres partículas en un campo de fuerzas central generado en el punto P .

Sean A , B , y C tres partículas en un campo de fuerzas central generado en un punto P (Figura 13 – 14) La energía potencial de cada una de ellas en ese campo será $U_i = U(r_i)$

La fuerza que actúa sobre cada una de estas partículas será

$$\vec{F}_i = - \left[\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \right] = -\nabla U$$

13 – 28. El problema de dos cuerpos

En Mecánica Clásica, la energía de un sistema de dos masas puntuales m_1 y m_2 tiene la forma

$$E = \frac{1}{2m_1} (p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2) + \frac{1}{2m_2} (p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2) + U(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

En la cual x_1, y_1, z_1 y x_2, y_2, z_2 son, respectivamente, las coordenadas de las masas m_1 y m_2 . Reemplazando los momentos lineales por los operadores mecánico-cuánticos correspondientes, obtenemos el operador hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + U(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

En general, la energía potencial no se puede separar en términos que incluyan sólo ciertos conjuntos de las seis coordenadas cartesianas ya que también depende de las coordenadas internas del sistema. Así por ejemplo, si se tiene una molécula diatómica en un campo de fuerzas central habrá una energía potencial de la molécula en su conjunto respecto del campo y una energía potencial de un átomo respecto del otro en la molécula.

Para simplificar el problema de dos cuerpos en un campo de fuerzas central, se establecen las coordenadas del *centro de masa* de ambos. Las coordenadas del centro de masa X, Y, Z se determinan mediante la condición de que *la suma de los momentos de masa respecto del centro de masa del conjunto se anule para cada eje*. Esto es

$$m_1(x_1 - X) + m_2(x_2 - X) = 0$$

$$m_1(y_1 - Y) + m_2(y_2 - Y) = 0$$

$$m_1(z_1 - Z) + m_2(z_2 - Z) = 0$$

De estas ecuaciones se obtiene

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}$$

$$Y = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2}$$

$$Z = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2}$$

Las diferencias

$$x_2 - x_1 = x \quad y_2 - y_1 = y \quad z_2 - z_1 = z$$

se llaman *coordenadas internas* o *relativas*.

Expresado en términos de las coordenadas del centro de masa del sistema y de las coordenadas relativas, el hamiltoniano para el sistema de dos cuerpos será

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \quad (1-114)$$

donde μ es la masa reducida del sistema dada por

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Haciendo $m_1 + m_2 = M$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_M^2}{2M} + \left[\frac{\hat{p}_\mu^2}{2\mu} + U(x, y, z) \right] \quad (13-115)$$

El primer término del segundo miembro se refiere al operador de la energía cinética debido al movimiento de ambas partículas en conjunto, mientras que el primer término del corchete se refiere al movimiento relativo de una partícula respecto a la otra. Si el sistema fuera un átomo de hidrógeno, el primer término se refiere al desplazamiento del átomo en su conjunto y el segundo al movimiento relativo del electrón respecto del protón.

13 – 29. La ecuación de onda para el movimiento interno

La transformación (13 –114) ha separado el hamiltoniano en dos grupos de términos, el primero que depende de X, Y, Z y el segundo que depende de x, y, z . Mediante la separación de variables se puede escribir

$$\Psi_{\text{TOTAL}} = \Psi_{\text{TRASLACIONAL}}(X, Y, Z) \cdot \Psi(x, y, z) \quad (1-116)$$

$$E_{\text{TOTAL}} = E_{\text{TRASLACIONAL}} + E \quad (1-117)$$

Y se obtienen dos ecuaciones independientes:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \Psi_{\text{TRASLACIONAL}}(X, Y, Z) = E_{\text{TRASLACIONAL}} \Psi_{\text{TRASLACIONAL}}(X, Y, Z)$$

y

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \Psi = E \Psi \quad (13-118)$$

La función de onda $\Psi_{\text{TRASLACIONAL}}$ es la función de onda de una partícula libre de masa $m_1 + m_2$ cuyo centro de masa se mueve respecto de un cierto punto que se toma como origen de coordenadas de un sistema de referencia. En correspondencia, $E_{\text{TRASLACIONAL}}$ es la energía traslacional del sistema total. Este movimiento no tiene un interés particular y podemos ignorarlo. En cambio, interesa $\Psi = \Psi(x, y, z)$ ya que proporciona una descripción de los movimientos internos del sistema y E es la energía que corresponde a estos movimientos internos. Si por ejemplo, el sistema es un átomo de hidrógeno, no interesa en particular su movimiento de traslación sino los movimientos relativos del electrón y el protón.

Para cualquier sistema, siempre se pueden separar las coordenadas del centro de masa, descontar la energía asociada con éste y considerar sólo las coordenadas internas.

Es conveniente ahora transformar la ecuación (13 – 118) en coordenadas esféricas. Por analogía con el átomo de hidrógeno, tomaremos como centro las coordenadas de m_1 de modo que m_2 estará en una cierta posición r, θ, ϕ (ver Figura 13 – 15). Las ecuaciones de transformación son

$$x = r \operatorname{sen} \theta \cos \phi \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (13 - 119)$$

$$y = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \quad \text{o bien} \quad \cos \theta = \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (13 - 120)$$

$$z = r \cos \theta \quad \operatorname{tg} \phi = \frac{y}{x} \quad (13 - 121)$$

Sobre esta base, la (13 – 118) en coordenadas polares toma la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\operatorname{sen} \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right] + U(r, \theta, \phi) = E \Psi \quad (13 - 122)$$

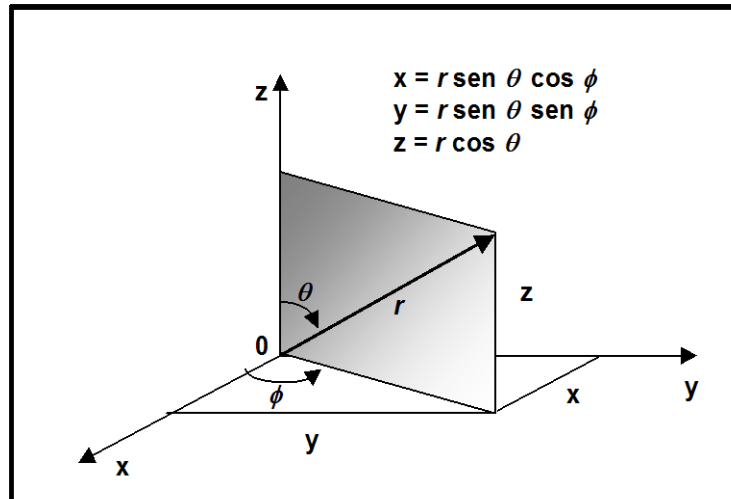


Figura 13 – 15. Coordenadas polares

De acuerdo con la forma que toma la energía potencial, esta ecuación es aplicable a un cierto número de sistemas.

La expresión en coordenadas esféricas de un elemento de volumen $d\tau$ es

$$d\tau = r^2 \operatorname{sen} \theta d\theta d\phi dr \quad (13 - 123)$$

Si se va a cubrir todo el espacio de coordenadas, los límites de integración serán

$$0 \leq \theta \leq \pi \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad 0 \leq r \leq \infty$$

Problema

13.35. Sabiendo que al realizar la transformación de coordenadas cartesianas a polares

$x = r \operatorname{sen} \theta \cos \phi$; $y = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi$; $z = r \cos \theta$; $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ y $\operatorname{tg} \phi = y/x$ expresar $\partial/\partial x$; $\partial/\partial y$ y $\partial/\partial z$ en función de r , θ y ϕ

Solución:

Siendo $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ es

$$2r \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z} = 2x = 2r \operatorname{sen} \theta \cos \phi$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z} = \operatorname{sen} \theta \cos \phi$$

Análogamente

$$\left(\frac{\partial r}{\partial y} \right)_{x,z} = \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial r}{\partial z} \right)_{x,y} = \cos \theta$$

A partir de $z = r \cos \theta$

$$-\operatorname{sen} \theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{y,z} = -\frac{xz}{r^3}$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{y,z} = \frac{\cos \theta \cos \phi}{r}$$

Análogamente

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_{x,z} = \frac{\cos \theta \operatorname{sen} \phi}{r} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)_{x,y} = -\frac{\operatorname{sen} \theta}{r}$$

A partir de $\operatorname{tg} \phi = y/x$

$$\sec^2 \phi \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{y,z} = -\frac{y}{x^2}$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{y,z} = -\frac{\operatorname{sen} \phi}{r \operatorname{sen} \theta}$$

Análogamente

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{\cos \phi}{r \operatorname{sen} \theta} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{x,y} = 0$$

Como $x = f(r, \theta, \phi)$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

Reemplazando $\partial r/\partial x$; $\partial \theta/\partial x$ y $\partial \phi/\partial x$ por los valores obtenidos anteriormente

$$\frac{\partial}{\partial x} = \operatorname{sen} \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\operatorname{sen} \phi}{r \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Como

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial y} \quad \text{y} \quad \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial z}$$

Resulta

$$\frac{\partial}{\partial y} = \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \operatorname{sen} \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\operatorname{sen} \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

13 – 30. El rotor rígido

Analicemos el caso de una molécula diatómica. Esta puede considerarse como dos partículas de masas m_1 y m_2 que se mantienen a distancias fijas r_1 y r_2 del centro de masa del sistema en la que la distancia que las separa es $r = r_1 + r_2$. Ya hemos visto en la sección anterior que se puede separar el hamiltoniano en dos grupos de términos. El movimiento de traslación se refiere a las dos partículas en conjunto y como el rotor es rígido, la distancia entre ellas es invariable con lo que las partículas solo pueden rotar una respecto de la otra. Si prescindimos del movimiento traslacional del conjunto sólo nos queda analizar el movimiento interno. En este aspecto, el rotor rígido solo posee energía cinética ya que su energía potencial es nula (en caso contrario las partículas se moverían una respecto de la otra variando la distancia que las separa, con lo cual no sería rígido).

El momento angular de un cuerpo que tiene un momento de inercia I y una velocidad angular ω es

$$L = I \omega \quad (13 - 124)$$

y su energía cinética de rotación es

$$T = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (13 - 125)$$

Como en la rotación libre la energía potencial es cero, la energía total es igual a la energía cinética. Combinando las dos ecuaciones anteriores se tiene

$$E = T = \frac{L^2}{2I} \quad (13 - 126)$$

Esto es en términos de la Mecánica Clásica. Para obtener los valores de momento angular para el sistema, en Mecánica Cuántica, primero se transforma L^2 en su operador y luego se escribe la ecuación (13 -122) para una función de onda $Y(\theta, \phi)$ ya que r es constante e igual a r_0 .

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \phi)}{\partial\phi^2} \right] = EY(\theta, \phi) \quad (13 - 127)$$

Si se elige un sistema de coordenadas tal que su origen coincida con el centro de masa del sistema formado por las dos partículas, el momento de inercia I será $m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$ que se puede expresar como $I = \mu r_0^2$, y la (13 -127) se transforma en

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} \right] = EY \quad (13 - 128)$$

Como al expresar la (13 -126) en términos de Mecánica Cuántica se obtiene

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

se encuentra que el operador para el cuadrado del momento angular total es

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \quad (13 - 129)$$

y que

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu r_0^2} \hat{L}^2 \quad (13 - 130)$$

Obsérvese en la ecuación (13 –128) que la energía E debe ser un múltiplo de $\hbar^2 / 2I$, por lo que se escribe

$$E_j = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad (13 - 131)$$

J es un parámetro adimensional, llamado *número cuántico rotacional* que puede tomar los valores

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (13 - 132)$$

Es conveniente observar que cuando $J = 0$, la energía es cero. No hay energía del punto cero para la rotación.

Hasta aquí se ha considerado el rotor rígido de *dos* cuerpos, para el cual el momento de inercia es $I = \mu r_0^2$. Para un sistema de n cuerpos el momento de inercia toma la forma

$$\sum_{i=2}^n n_i r_i^2 \quad (13 - 133)$$

Para moléculas diatómicas héteronucleares se pueden estudiar los espectros de microondas (que expresan las rotaciones moleculares) como si fueran rotores rígidos.

13.36. Calcular el momento de inercia y la energía para el primer estado rotatorio sobre el nivel fundamental $J=1$ para:

H_2 en la cual $r_0 = 0,746 \times 10^{-10} \text{ m}$

O_2 en la cual $r_0 = 1,208 \times 10^{-10} \text{ m}$

Las masas de los átomos se dan en tablas.

Solución:

Los niveles de energía están dados por la ecuación

$$E_j = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

donde I es el momento de inercia y es igual a

$$I = \mu r_0^2 \quad \text{con} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Se puede considerar, en primera aproximación, que una molécula diatómica se comporta como un rotor rígido en el que m_1 y m_2 son las masas de los núcleos y r_0 la distancia de equilibrio entre los mismos.

Para $J = 1$

a)

$$\mu_H = \frac{m_H m_H}{m_H + m_H} = \frac{m_H}{2} = \frac{1,6712 \times 10^{-27} \text{ kg}}{2} = 8,356 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$I = 8,356 \times 10^{-26} \text{ kg} \times (0,746 \times 10^{-10} \text{ m})^2 = 4,650 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

$$E_1 = \frac{1 \times (1+1) \times 1,1121 \times 10^{-68} \text{ J}^2 \text{ s}^2}{2 \times 4,650 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2} = 2,39 \times 10^{-23} \text{ J}$$

b)
$$\mu_O = \frac{m_O m_O}{m_O + m_O} = \frac{m_O}{2} = \frac{2,674 \times 10^{-26} \text{ kg}}{2} = 1,337 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$I = 1,337 \times 10^{-26} \text{ kg} \times (1,208 \times 10^{-10} \text{ m})^2 = 1,951 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$$

$$E_1 = \frac{1 \times (1+1) \times 1,1121 \times 10^{-68} \text{ J}^2 \text{ s}^2}{2 \times 1,951 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2} = 0,570 \times 10^{-22} \text{ J}$$

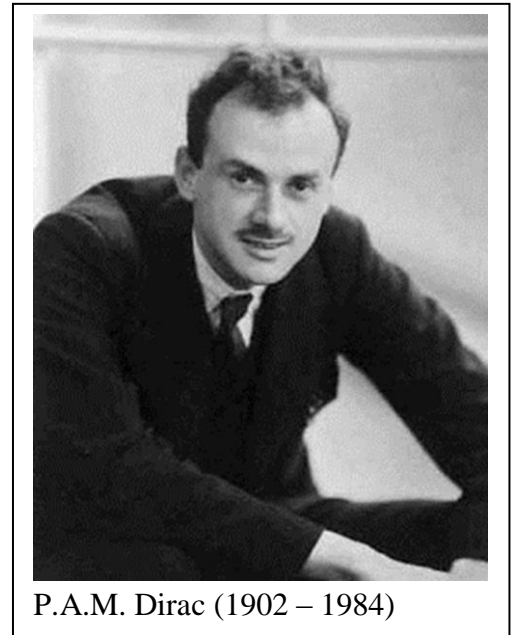
Los problemas complejos tienen soluciones erróneas sencillas y fáciles de comprender

13 – 31. Interpretación vectorial de las funciones de onda

La ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial, lineal, homogénea de segundo orden cuyas soluciones tienen, entre otras propiedades, una muy importante: la de superposición. Si Ψ_1 y Ψ_2 son dos soluciones de la ecuación, y a_1 y a_2 son constantes arbitrarias (generalmente complejas), entonces $a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2$ es también solución de la ecuación de Schrödinger. De manera más general $\sum a_i\Psi_i$ también será solución de la ecuación. Esto se conoce como “principio de superposición” y significa que los estados energéticos posibles de una partícula pueden adicionarse convenientemente para producir nuevos estados. De esta manera, las funciones de estado de una partícula se comportan de manera análoga los vectores, ya que los vectores pueden adicionarse para generar nuevos vectores. Pero, los vectores que se pueden usar para representar las funciones de onda deben definirse en un espacio complejo de infinitas dimensiones. Si bien es imposible

visualizar vectores más allá de un espacio real tridimensional, muchas de las características geométricas de los vectores tridimensionales reales pueden trasladarse a espacios complejos de cualquier dimensión.

El físico inglés Paul Adrien Marie Dirac introdujo una notación y una terminología para representar a los vectores que describen los diversos estados cuánticos de una partícula. Sean A, B, C, \dots los diversos estados cuánticos estacionarios en los que se puede encontrar una partícula y $\Psi_A, \Psi_B, \Psi_C, \dots$, las funciones de onda que los describen, los vectores que los representan se indican con $|A\rangle, |B\rangle, |C\rangle, \dots$, que son llamados “vectores ket” o, simplemente kets. Dado que estos vectores se definen en un espacio vectorial complejo, se hace matemáticamente necesario introducir un segundo conjunto de vectores $\langle A|, \langle B|, \langle C|, \dots$, que se llaman “vectores bra” o, simplemente, bras. Los vectores bra y ket forman un conjunto dual. El ket $|A\rangle$ y el bra $\langle A|$ son igualmente capaces de representar el estado A . El vector bra $\langle A|$, es el *complejo conjugado transpuesto* (o *adjunto*) del vector ket $|A\rangle$, y viceversa. Esto se suele representar



P.A.M. Dirac (1902 – 1984)

$$\langle A|^\dagger = |A\rangle \quad \text{y} \quad |A\rangle^\dagger = \langle A|$$

El producto escalar de un bra $\langle A|$ y un ket $|B\rangle$, se representa mediante $\langle A|B\rangle$. En general, de manera similar al producto escalar de dos complejos conjugados que no sean puramente imaginarios (o puramente reales)

$$\langle A|B\rangle \neq \langle B|A\rangle$$

Ejemplo:

13.37. Supongamos que el estado estacionario de una partícula se describe mediante la función de onda

$$\Psi_A(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{-i\varphi}$$

donde $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ define la configuración espacial. El vector ket $|A\rangle$ representa a Ψ_A tal como lo acabamos de escribir, mientras que el vector bra $\langle A|$ representa el complejo conjugado $\Psi_A^*(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{i\varphi}$. El cuadrado del módulo del vector $|A\rangle$ o del vector $\langle A|$ estará dado por el producto escalar

$$\langle A|A\rangle = \int_0^{2\pi} \Psi^* \Psi d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\varphi} e^{-i\varphi} d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi = 1$$

Cualquier vector $|A\rangle$ cuando se superpone a sí mismo produce un vector que define el mismo estado cuántico A . Esto contrasta con la Mecánica Clásica, en donde la superposición puede producir un estado diferente. Por ejemplo, la superposición de un modo vibracional sobre sí mismo produce un nuevo estado vibracional de amplitud mayor. Esta propiedad de los vectores bra y ket implica que lo que especifica su estado es su dirección y no su magnitud.

Los vectores bra y ket cuyo valores son cero en cualquier punto del espacio considerado, implican que la función de onda es nula en ese espacio y, por lo tanto, no representan ningún estado. Esto es equivalente en Mecánica Clásica a establecer que la partícula está en reposo.

Es muy frecuente encontrar expresiones en que el complejo conjugado de una función Ψ_i multiplica al resultado de aplicar un operador a otra función Ψ_j . Las expresiones integrales aplicables a estados estacionarios en las que figuran tales productos se representan mediante

$$\int \Psi_i^* \hat{A} \Psi_j d\tau = \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle$$

donde \hat{A} es un operador mecánico cuántico cualquiera.

Ejemplo

13.38. Hemos visto que el valor medio \bar{A} de un observable se obtiene mediante la ecuación (1 – 48). Empleando la notación de Dirac se puede escribir

$$\bar{A} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Referencias bibliográficas

Bohm D., (1993): *Quantum Theory*. Dover Pub. Inc. Mineola, New York.

Dirac, P. A. M., (1858): *The Principles of Quantum Mechanics*, 4th. edition, Oxford Science Publications, Oxford University Press, London.

Kemble, E. C.,(1958): *The Fundamental Principles of Quantum Mechanics*. Dover Pub. Mineola, New York.

- Levine, I. N., (2000):** *Quantum Chemistry* 5th. Edition Prentice – Hall, Upper Saddle River.
- Pauling, L – Bright Wilson Jr, E., (1985):** *Introduction to Quantum Mechanics*, Dover Pub. Inc. Mineola, New York.
- Szabo, A – Ostlund, N.S., (1996):** *Modern Quantum Chemistry*. Dover Pub. Inc. Mineola. New York.

Cuestionario

- 13 – 1. ¿Qué establece el principio de la relatividad de Galileo?
- 13 – 2. ¿Cuál es la función de Lagrange para un sistema de partículas?
- 13 – 3. ¿Qué expresión tienen las ecuaciones canónicas de Hamilton?
- 13 – 4. ¿A qué se llama operador matemático?
- 13 – 5. ¿Cuál es la expresión matemática del operador hamiltoniano? ¿Que magnitudes representa?
- 13 – 6. ¿En qué casos un operador matemático se dice hermítico?
- 13 – 7. ¿Qué valores puede tomar la energía de una partícula moviéndose en una caja unidimensional en ausencia de efectos exteriores?
- 13 – 8. ¿Qué establece el postulado de Max Born de 1926?
- 13 – 9. Enuncie el Principio de correspondencia de Bohr.
- 13 – 10. ¿En Mecánica Cuántica, qué particularidad presenta el momento angular de una partícula en movimiento?
- 13 – 11. ¿Cuándo un campo de fuerzas se dice "central"?
- 13 – 12. ¿Cuál es la expresión matemática que da la energía de un rotor rígido?

Ejercicios y problemas

13 – 1. En un oscilador armónico simple se conectan dos puntos de masas m_1 y m_2 mediante un resorte que obedece la ley de Hooke, según la cual la fuerza recuperadora F viene dada por

$$F = -k(R - R_e)$$

Expresión en la que k es la constante de fuerza. R es la separación instantánea de las masas y R_e es la separación de equilibrio.

(a) muestre que la energía vibracional total puede escribirse

$$E_{vib} = \frac{1}{2}\mu\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2$$

siendo μ la masa reducida.

13 – 2. Evalúe los conmutadores (a) $[\hat{x}, \hat{p}_x]$; (b) $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$

13 – 3. ¿Cuáles de las siguientes funciones satisfacen todos los requisitos para ser consideradas función de densidad de probabilidad?

(a) xe^{-bx^2} ; con b un entero positivo y $x \geq 0$

(b) $\left(\frac{2}{b}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \frac{\pi}{b}x$ con b un entero positivo y $0 \leq x \leq b$

(c) e^{-bx^2} con b un entero positivo y $x \geq 0$

13 – 4. Un cierto sistema está descrito por el operador hamiltoniano

$$\hat{H} = \left(-\frac{d^2}{dz^2} + z^2 \right)$$

(d) Aplique este operador a la función $Bze^{-z^2/2}$, demuestre que la función es función propia del hamiltoniano y determine el valor propio asociado.

(e) Establezca qué valor debe tomar la constante B para que la función esté normalizada.

(f) Calcule el valor esperado de z para el estado descrito por $\varphi(z) = Bze^{-z^2/2}$

13 – 5. Una descripción extremadamente elemental de un electrón en un átomo o molécula, consiste en tratarlo como una partícula en una caja unidimensional cuya longitud es del tamaño de los átomos y moléculas. (a) Para un electrón en una caja unidimensional de longitud $1,0 \text{ \AA}$, calcule la separación existente entre los niveles de energía más bajos (b) calcule la longitud de onda de un

fotón correspondiente a una transición entre esos dos niveles (c) ¿En qué parte del espectro electromagnético está dicha longitud de onda? ($m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$)

13 – 6. La molécula de $^1\text{H}^{127}\text{I}$ puede asimilarse a un oscilador armónico con una constante de fuerza de enlace de 314 Nm^{-1} . Calcular: (a) Su frecuencia natural en s^{-1} , (b) el número de onda correspondiente a la transición de $n = 0$ a $n = 1$ en el espectro vibracional. Datos: $A_{\text{H}} = 1,007825 \text{ uma}$; $A_{127\text{I}} = 126,904473 \text{ uma}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

13 – 7. Sólo uno de los siguientes $H_5(y)$, es un polinomio de Hermite. Cuáles no lo son y por qué?

a) $16y^5 + 130y$

b) $24y^5 + 110y^3 + 90y + 18$

c) $32y^5 + 160y^3 - 120y$

13 – 8. La masa de una partícula α es del orden de $7,0 \times 10^{-27} \text{ kg}$. Calcular la menor incertidumbre en su posición cuando se desplaza a $1,0 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$.

13 – 9. Calcular la energía rotacional de una molécula de H_2 en su estado fundamental sabiendo que su momento de inercia es $4,603 \times 10^{-48} \text{ kg. m}^2$

APÉNDICE A

Las componentes del vector momento angular en coordenadas polares

Las relaciones entre las coordenadas cartesianas y polares están dadas por

$$x = r \operatorname{sen} \theta \cos \phi \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$y = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \quad \text{o bien} \quad \cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (\text{A - 1})$$

$$z = r \cos \theta \quad \operatorname{tg} \phi = \frac{y}{x}$$

Para pasar de coordenadas cartesianas a polares debemos expresar las derivadas $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$, $\partial/\partial z$ en esas coordenadas. Para ello puede efectuarse la “regla de la cadena”.

Supongamos que tenemos una función de r , θ y ϕ : $f(r, \theta, \phi)$. Efectuamos un cambio de las variables independientes de f definidos por la relación:

$$r = r(x, y, z), \quad \theta = \theta(x, y, z), \quad \phi = \phi(x, y, z)$$

La función f pasa a depender de x , y , y z

Por ejemplo, supongamos que $f(r, \theta, \phi) = 3r \cos \theta + 2 \tan^2 \phi$. Utilizando las ecuaciones (A - 1) obtenemos una función $g(r, \theta, \phi) = 3z + 2y^2/x^2$.

La regla de la cadena nos dice cómo están relacionadas las derivadas parciales de $g(r, \theta, \phi)$ con las de $f(r, \theta, \phi)$. Tendremos

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z} \quad (\text{A - 2})$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{x,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_{x,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{x,z} \quad (\text{A - 3})$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)_{x,y} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{x,y} \quad (\text{A - 4})$$

Para convertir estas expresiones en ecuaciones de operadores eliminamos las funciones f y g , con lo que obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial x} = \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A-5})$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_{x,z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{x,z} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A-6})$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)_{x,y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{x,y} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A-7})$$

Se requiere ahora evaluar las derivadas parciales tales como $(\partial r / \partial x)_{y,z}$. Para ello tomamos la ecuación $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ de (A-1) y la derivamos respecto de x manteniendo constantes y y z . De esta manera obtenemos

$$2r \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} = 2x = 2r \operatorname{sen} \theta \cos \phi$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} = \operatorname{sen} \theta \cos \phi \quad (\text{A-8})$$

Derivando $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ respecto a y manteniendo x y z constantes, obtenemos

$$\left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} = \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \quad (\text{A-9})$$

Derivando $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ respecto a z manteniendo x e y constantes, obtenemos

$$\left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} = \cos \theta \quad (\text{A-10})$$

A partir de la ecuación

$$\cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (\text{A-1})$$

Obtenemos

$$-\text{sen}\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_{y,z} = -\frac{xz}{r^3}$$

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{\cos\theta\cos\phi}{r} \quad (\text{A-11})$$

De manera similar

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{\cos\theta\text{sen}\phi}{r} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)_{x,y} = -\frac{\text{sen}\theta}{r} \quad (\text{A-12})$$

A partir de

$$\text{tg}\phi = \frac{y}{x} \quad (\text{A-1})$$

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_{y,z} = -\frac{\text{sen}\phi}{r\text{sen}\theta}, \quad \left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{\cos\phi}{r\text{sen}\theta}, \quad \left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)_{x,y} = 0 \quad (\text{A-13})$$

Sustituyendo las ecuaciones (A-8), (A-11) y (A-13) en la ecuación (A-5) queda

$$\frac{\partial}{\partial x} = \text{sen}\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\text{sen}\phi}{r\text{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \quad (\text{A-14})$$

De manera análoga

$$\frac{\partial}{\partial y} = \text{sen}\theta\text{sen}\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\text{sen}\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\text{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \quad (\text{A-15})$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\text{sen}\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} \quad (\text{A-16})$$

Sobre estas bases, podemos expresar las componentes de los momentos angulares en las tres direcciones cartesianas en función de sus coordenadas polares.

Siendo

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) = -\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

es

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left[r \operatorname{sen} \theta \cos \phi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\operatorname{sen} \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - r \cos \theta \left(\operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \operatorname{sen} \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right]$$

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(\operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (\text{A-17})$$

Mediante sustituciones similares obtenemos

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (\text{A-18})$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A-19})$$

Elevando al cuadrado cada uno de los operadores \hat{L}_x , \hat{L}_y y \hat{L}_z y sumándolos se construye el operador \hat{L}^2 . El resultado es

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (\text{A-20})$$

Nótese que mientras los operadores del momento angular dependen de las tres coordenadas cartesianas, sólo son funciones de las dos coordenadas polares esféricas θ y ϕ .

XIV. EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

14 – 1. Dificultades de la teoría de Bohr sobre el átomo de hidrógeno

La teoría de Bohr sobre el átomo de hidrógeno si bien fue un avance, no constituyó una base satisfactoria para explicar el comportamiento de átomos más complejos. Además la introducción *ad hoc* de dos postulados según los cuales el electrón moviéndose en una órbita permitida no radia energía y que al saltar de un nivel a otro absorbe o libera cuantos de energía, no encontraba asidero dentro de la mecánica clásica. Se logró mucho más éxito aplicando la mecánica cuántica.

14 – 2. La ecuación de onda para el movimiento interno en un átomo de hidrógeno

El átomo de hidrógeno puede asimilarse a un rotor rígido constituido por un protón y un electrón. Como la masa del electrón es mucho menor que la del protón, la masa reducida dada por la (1 – 43) es prácticamente igual a la masa del electrón. La energía potencial del electrón a una distancia r del núcleo surge únicamente de atracción coulombica y es

$$U = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (14 - 1)$$

donde Z es la carga del núcleo y $-e$ la del electrón, ϵ_0 es la permisividad del vacío y r es la distancia del electrón al núcleo. La energía es independiente de la orientación de manera que el movimiento del electrón puede considerarse como debido a la acción de un campo simétrico o campo central. El centro de gravedad del átomo coincide prácticamente con el centro del núcleo.

La función de Hamilton del sistema incluye los componentes de momento a lo largo de los tres ejes, y es

$$H = \frac{1}{2\mu} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (14 - 2)$$

y, de acuerdo con la Tabla 1 – 1, el operador hamiltoniano se puede escribir

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (14-3)$$

Debe encontrarse la función de onda Ψ que cumpla con la ecuación

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Como el electrón no cae sobre el núcleo ni se separa del mismo podemos suponer que es aplicable la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$-\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \nabla^2 \Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi \quad (14-4)$$

Dado que este sistema tiene simetría esférica es más conveniente emplear coordenadas polares esféricas. Cuando el operador laplaciano ∇^2 se transforma a coordenadas polares, la ecuación de Schrödinger adopta la forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0 \quad (14-5)$$

Esta ecuación con diferenciales parciales puede expresarse como el producto de tres ecuaciones diferenciales comunes, cada una de ellas función de una sola variable. Para ello se escribe la función de onda Ψ , que es una función de r , θ y ϕ como el producto de tres funciones $R(r)$, $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\phi)$

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (14-6)$$

Al sustituir esta expresión en la ecuación (14-5) y dividir por $R \Theta \Phi$ se obtiene

$$\frac{1}{r^2 R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 (\sin \theta) \Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = 0 \quad (14-7)$$

donde se han reemplazado las derivadas parciales por derivadas comunes ya que cada función depende ahora de una sola variable.

El tercer término de esta ecuación contiene

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2}$$

Este es el único término en el cual aparecen θ y ϕ . Como las tres coordenadas polares son independientes entre sí, este término debe ser constante y se expresa como

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m_\ell^2 \quad (\text{Ecuación } \Phi) \quad (14 - 8)$$

y el número m_ℓ se llama *número cuántico magnético*. Sustituyendo la (14 – 8) en la (14 – 7) y luego multiplicando por r^2 y reordenando, se obtiene

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 = \frac{m_\ell^2}{\text{sen}^2 \theta} - \frac{1}{\text{sen} \theta} \frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen} \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \quad (14 -$$

9)

Mientras que el primer miembro de la (14 – 7) incluye R y r pero no Θ y θ , el segundo miembro incluye Θ y θ pero no R y r . Por lo tanto, ambos miembros tienen que ser iguales a una *constante de separación* que se expresa como $\ell(\ell+1)$. La constante ℓ recibe el nombre de *número cuántico azimutal*.

Igualando el primer miembro de la (2– 9) a $\ell(\ell+1)$ se obtiene la *ecuación radial* o *ecuación R*

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 = \ell(\ell + 1) \quad (\text{Ecuación R}) \quad (14 - 10)$$

De manera parecida, reordenando el segundo miembro de la (14 – 9) se obtiene la *ecuación angular* o *ecuación Θ* .

$$\frac{1}{\Theta} \frac{1}{\text{sen} \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen} \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m_\ell^2}{\text{sen}^2 \theta} + \ell(\ell + 1) = 0 \quad \text{Ecuación } \Theta \quad (14 - 11)$$

De esta manera, la ecuación de Schrödinger se ha dividido en tres ecuaciones cada una de las cuales es función de una única variable. Estas ecuaciones son ecuaciones diferenciales y deben resolverse. En primer lugar se resuelve la ecuación Φ para obtener los valores permitidos de m_ℓ . Después se utilizarán éstos para resolver la ecuación Θ lo que permitirá encontrar los valores permitidos del número cuántico azimutal. Por último se utilizarán los valores de ℓ para resolver la ecuación R .

La solución de la ecuación (14 – 8) es del tipo

$$\Phi = Ae^{im_\ell \phi} \quad (14 - 12)$$

Siendo A es una constante de normalización. La función Φ debe tener el mismo valor en $\phi = 0$, $\phi = 2\pi$, $\phi = 4\pi$, ..., porque estos ángulos corresponden a la misma posición, por ello se requiere que

$$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (14 - 13)$$

Los valores positivos y negativos se relacionan con soluciones distintas. La cantidad m_ℓ se ha transformado así en un *número cuántico* debido a las restricciones del sistema (ϕ tiene que tomar sólo determinados valores) y no de manera arbitraria.

El valor de la constante de normalización A se encuentra aplicando la condición de normalización que hace a la integral del producto de la función por su complejo conjugado igual a 1.

$$\int_0^{2\pi} \Phi_{m_\ell} \Phi_{m_\ell}^* d\phi = A^2 \int_0^{2\pi} e^{im_\ell\phi} e^{-im_\ell\phi} d\phi = A^2 2\pi = 1 \quad (14-14)$$

Por lo tanto

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

y la solución de la ecuación Φ es

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_\ell\phi} \quad (14-15)$$

Nótese que cuando $m_\ell = 0$ el valor de Φ_0 es

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

pero, para otros valores de m_ℓ las soluciones incluyen exponentes imaginarios. Para evitar esto se emplea una combinación lineal de las funciones $\Phi_{m_\ell} \pm \Phi_{-m_\ell}$ ya que las combinaciones lineales de funciones propias de un operador son también funciones propias de ese operador y, por lo tanto, también son soluciones de las ecuaciones de onda que las describen. Por ejemplo:

$$\text{Para } m_\ell = 1, \quad \Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi} \quad (14-16)$$

$$\text{Para } m_\ell = -1 \quad \Phi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi} \quad (14-17)$$

Sumando estas dos ecuaciones y dividiendo el resultado por $\sqrt{2}$ se obtiene una nueva ecuación que se indica con Φ_x

$$\Phi_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1 + \Phi_{-1}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} (e^{i\phi} + e^{-i\phi}) = \frac{\cos \phi}{\sqrt{\pi}} \quad (14-18)$$

Este orbital se designa con Φ_x ya que $\cos \phi$ tiene su valor máximo cuando $\phi = 0$, lo cual corresponde al eje x (Figura 13 – 13).

De manera análoga se puede tomar la diferencia $\Phi_1 - \Phi_{-1}$ y dividirla por $\sqrt{2}$

$$\Phi_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 - \Phi_{-1}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}(e^{i\phi} - e^{-i\phi}) = \frac{isen\phi}{\sqrt{\pi}} \quad (14 - 19)$$

19)

Como, en general, interesan las densidades de probabilidades $\Phi \Phi^*$, se suele no incluir la i en esta expresión ya que se elimina cuando se toma la conjugada compleja. Eso hace que se la suela escribir

$$\Phi_y = \frac{sen\phi}{\sqrt{\pi}} \quad (14 - 20)$$

El valor de esta función es máximo cuando $\phi = \pi/2$ o sea a lo largo del eje y .

En la tabla de la Figura 14 – 1 se dan soluciones de la ecuación Φ para algunos valores de m_ℓ

Valor de m_ℓ	Solución en forma compleja	Forma real
0	–	$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1	$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	$\Phi_x = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(\Phi_1 + \Phi_{-1}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(e^{i\phi} + e^{-i\phi}) = \frac{cos\phi}{\sqrt{\pi}}$
-1	$\Phi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	$\Phi_y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(\Phi_1 - \Phi_{-1}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(e^{i\phi} - e^{-i\phi}) = \frac{isen\phi}{\sqrt{\pi}}$
2	$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i2\phi}$	$\Phi_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(\Phi_2 + \Phi_{-2}) \frac{cos 2\phi}{\sqrt{\pi}}$
-2	$\Phi_{-2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i2\phi}$	$\Phi_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(\Phi_2 - \Phi_{-2}) \frac{sen 2\phi}{\sqrt{\pi}}$

Figura 14 – 1. Soluciones de la ecuación Φ para algunos valores de m_ℓ

14 – 3. Solución de la ecuación Θ

La solución de la ecuación Θ es bastante complicada desde el punto de vista matemático de modo que solo la describiremos brevemente insistiendo en los principales resultados. Recordemos que esta ecuación es

$$\frac{1}{\Theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m_\ell^2}{\sin^2 \theta} + \ell(\ell + 1) = 0 \quad (14 - 11)$$

Para resolverla se introduce una transformación haciendo

$$w = \cos \theta \quad P_\ell(w) = \Theta \quad (14 - 21)$$

y se obtiene

$$(1 - w^2) \frac{d^2}{dw^2} P_\ell(w) - 2w \frac{d}{dw} P_\ell(w) + \left[\ell(\ell + 1) - \frac{m_\ell^2}{(1 - w^2)} \right] P_\ell(w) = 0 \quad (14 - 22)$$

Cuando m_ℓ vale cero, esta ecuación es la *ecuación de Legendre*. Las soluciones de la ecuación de Legendre sólo son posibles *cuando ℓ vale cero o tiene valores enteros positivos*. Estas soluciones se denominan polinomios de Legendre de grado ℓ .

Cuando m_ℓ es distinto de cero, solo puede haber solución si m_ℓ tiene alguno de los valores enteros $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$. Por lo tanto, sus valores están acotados a

$$-\ell, -\ell + 1, -\ell + 2, \dots, 0, 1, \dots, \ell.$$

En este caso las soluciones se denominan *funciones asociadas de Legendre*.

En síntesis:

ℓ sólo puede valer cero o tener un valor entero positivo y los valores de m_ℓ dependen del valor de ℓ

$$\ell = 0, 1, 2, \dots$$

$$m_\ell = \ell - \ell + 1, -\ell + 2, \dots, 0, 1, \dots, \ell$$

La solución de la ecuación Θ impone un límite inferior a los valores de ℓ . El límite superior lo da la solución de la ecuación R.

ℓ	m_ℓ	Función
0	0	$\Theta_{00} = \frac{\sqrt{2}}{2}$
1	0	$\Theta_{10} = \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$
1	+1, -1	$\Theta_{1\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2} \text{sen } \theta$
2	0	$\Theta_{20} = \frac{\sqrt{10}}{2} (3 \cos \theta - 1)$
2	+1, -1	$\Theta_{2\pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{2} \text{sen } \theta \cos \theta$
2	+2, -2	$\Theta_{2\pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4} \text{sen}^2 \theta$

Figura 14 – 2. Soluciones de la ecuación Θ para los valores de ℓ de 0, 1 y 2

En la tabla de la Figura 14 – 2 se dan las soluciones de la ecuación Θ para los valores de ℓ de 0, 1 y 2 y los valores permitidos de m_ℓ correspondientes. Como las funciones de seno y coseno pueden tener valores positivos y negativos, hay regiones positivas y negativas en las funciones de onda. Las funciones de onda de la Figura 14 – 2 son ortogonales entre sí (como se requiere para funciones propias de un operador hermítico) y se han normalizado.

14 – 4. Solución de la ecuación R

Recordemos que la ecuación R es

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 = \ell(\ell + 1) \quad (14 - 10)$$

Multiplicando ambos miembros por R/r^2 e igualando a cero, esta ecuación se puede escribir

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (14 - 23)$$

Esta ecuación es aplicable no sólo para el átomo de hidrógeno sino para cualquier sistema de dos partículas cuya interacción pueda expresarse mediante una energía potencial del mismo tipo, como ser iones hidrogenoides o los núcleos de una molécula biatómica.

En el caso en que la energía tenga un valor negativo, es decir, la energía total es insuficiente para ionizar el átomo, conviene introducir las siguientes relaciones:

$$\alpha^2 = -\frac{8\pi^2\mu E}{\hbar^2} \quad \lambda = \frac{4\pi^2\varepsilon_0\mu Ze^2}{\hbar^2\alpha}$$

y una nueva variable independiente

$$\rho = 2\alpha r$$

Sustituyendo estas expresiones en la (14 – 15) se obtiene

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dS}{d\rho} \right) + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] S = 0 \quad (14 - 24)$$

con $0 \leq \rho \leq \infty$ y donde $S(\rho) = R(r)$.

Cuando ρ es muy grande, la ecuación se aproxima a

$$\frac{d^2S}{d\rho^2} - \frac{1}{4}S = 0$$

cuyas soluciones son

$$S = e^{+\frac{\rho}{2}} \quad \text{y} \quad S = e^{-\frac{\rho}{2}}$$

De estas dos soluciones, sólo la segunda tiene sentido físico, ya que cuando $\rho \rightarrow \infty$, $S \rightarrow 0$.

A partir de esta solución debe encararse la resolución de la (14 – 24). Suponiendo que la (14 – 24) tiene la forma

$$S(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}} F(\rho) \quad (14 - 25)$$

Se encuentra que la (14 – 24) se satisface si

$$\frac{d^2F}{d\rho^2} + \left(\frac{2}{\rho} - 1 \right) \frac{dF}{d\rho} + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - \frac{1}{\rho} \right] F = 0$$

o

$$\rho^2 \frac{d^2F}{d\rho^2} + (2-\rho)\rho \frac{dF}{d\rho} + [(\lambda-1)\rho - \ell(\ell+1)]F = 0 \quad (14 - 26)$$

En este resultado, se puede sustituir $F(\rho)$ por

$$F(\rho) = \rho^s L(\rho) \quad (14 - 27)$$

donde $L(\rho)$ es una serie de potencias de ρ que comenzando con un término constante no nulo.

$$L(\rho) = \sum_{\nu} a_{\nu} \rho^{\nu} \quad a_0 \neq 0 \quad (14 - 28)$$

$$\frac{dF}{d\rho} = s\rho^{s-1}L + \rho^s \frac{dL}{d\rho}$$

y

$$\frac{d^2F}{d\rho^2} = s(s-1)\rho^{s-2}L + 2s\rho^{s-1} \frac{dL}{d\rho} + \rho^s \frac{d^2L}{d\rho^2}$$

Reemplazando estas derivadas en la (14 - 26)

$$\rho^{s+2} \frac{d^2L}{d\rho^2} + 2s\rho^{s+1} \frac{dL}{d\rho} + s(s-1)\rho^s L + 2\rho^{s+1} \frac{dL}{d\rho} + 2s\rho^s L - \rho^{s+2} \frac{dL}{d\rho} - s\rho^{s+1} L + (\lambda - 1)\rho^{s+1} L - \ell(\ell+1)\rho^s L = 0 \quad (14 - 29)$$

dado que $F(\rho) = \rho^s L(\rho)$ y L comienza con a_0 el coeficiente de a_0 debe ser la suma de todos los coeficientes de $\rho^s L$, es decir

$$[s(s-1) + 2s - \ell(\ell+1)]a_0$$

Pero como $a_0 \neq 0$, la expresión entre corchetes debe ser 0 a fin que se satisfaga la (14 - 29)

$$s(s+1) - \ell(\ell+1) = 0$$

que se cumple si

$$s = \ell \quad \text{o} \quad s = -(\ell+1) = 0$$

Cuando se reemplaza s por $-(\ell+1)$ en la (14 - 27) se calculan las derivadas y se reemplazan en la (14 - 26), no se obtiene una función de onda aceptable, por lo que se acepta $s = \ell$ y

$$F(\rho) = \rho^{\ell} L(\rho) \quad (14 - 30)$$

Reemplazando s por ℓ en la (14 - 29) y dividiendo por $\rho^{\ell+1}$, se obtiene

$$\rho \frac{d^2L}{d\rho^2} + [2(\ell+1) - \rho] \frac{dL}{d\rho} + (\lambda - \ell - 1)L = 0 \quad (14 - 31)$$

Cuando se explicita L como serie (14 - 30) se obtiene una ecuación con potencias de ρ cuyos coeficientes sucesivos deben cumplir las condiciones

$$(\lambda - \ell - 1)a_0 + 2(\ell+1)a_1 = 0$$

$$(\lambda - \ell - 1 - 1)a_1 + [2 \times 2(\ell + 1) + 1 \times 2]a_2 = 0$$

$$(\lambda - \ell - 1 - 2)a_2 + [3 \times 2(\ell + 1) + 2 \times 3]a_3 = 0$$

$$(\lambda - \ell - 1 - 3)a_3 + [4 \times 2(\ell + 1) + 3 \times 4]a_4 = 0$$

o, para el coeficiente de ρ^v

$$(\lambda - \ell - 1 - v)a_v + [2(v+1)(\ell+1) + v(v+1)]a_{v+1} = 0 \quad (14-32)$$

Si esta serie tendiese a infinito, la función de onda $S(\rho)$ no sería aceptable ya que tendría un comportamiento similar a la expansión de e^v . Para que sea finita, la serie debe anularse en algún término. La condición para que la serie se anule en algún término $\rho^{n'}$ es que se cumpla

$$\lambda - \ell - 1 - n' = 0 \quad \text{o} \quad \lambda = n \quad n = n' + \ell + 1$$

n' se llama *número cuántico radial* y n se llama *número cuántico total*. De acuerdo con la forma de los coeficientes de los términos de la serie, se ve que $n' = 0, 1, 2, 3, \dots$

De esta manera se encuentra que la ecuación radial es

$$R(r) = e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^\ell L(\rho) \quad (14-33)$$

donde $L(\rho)$ está definida por la fórmula de recurrencia (14-32) con $\lambda = n$.

La resolución de la (14-31) se logra a partir de la ecuación de Laguerre

$$x \frac{d^2 y(x)}{dx^2} + (1-x) \frac{dy(x)}{dx} + ny(x) = 0$$

que expresada mediante la fórmula de Rodrigues es

$$L_n(x) = \frac{e^x}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}) \quad (14-34)$$

A partir de la fórmula de Rodrigues se obtienen las *funciones asociadas de Laguerre*

$$L_n^s(x) = \frac{d^s}{dx^s} L_n(x)$$

Estas funciones satisfacen la ecuación

$$x \frac{d^2 L_n^s(x)}{dx^2} + [s + 1 - x] \frac{dL_n^s(x)}{dx} + (n - s)L_n^s(x) = 0$$

Haciendo $s = (\ell + 1)$

$$x \frac{d^2 L(x)}{dx^2} + [(\ell + 1) + (1 - x)] \frac{dL(x)}{dx} + [n - (\ell + 1)]L(x) = 0 \quad (14 - 35)$$

Ecuación similar a la (14 - 31)

Las únicas soluciones de la ecuación (14 - 35) son aquellas para las cuales el coeficiente de L es cero o un número entero positivo.

$$n - (\ell + 1) \geq 0 \quad (14 - 36)$$

n se llama *número cuántico principal o total*.

Además, en la Sección anterior hemos dicho que las soluciones de la ecuación de Legendre sólo son posibles cuando ℓ vale cero o tiene valores enteros positivos. Por consiguiente:

$$0 \leq \ell \leq n - 1 \quad (14 - 37)$$

n	ℓ	Función
1	0	$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$R_{30} = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2 r^2}{9a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	$R_{31} = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(4 - \frac{2Zr}{3a_0} \right) \frac{2Zr}{3a_0} e^{-Zr/3a_0}$
3	2	$R_{32} = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{2Zr}{3a_0} \right) e^{-Zr/3a_0}$

Figura 14 - 3. Soluciones de la ecuación R para valores de n 1, 2 y 3.

Tenemos así las condiciones de cuantización

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

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

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

En el Apéndice B, al final de este capítulo, se demuestra que la energía del átomo de hidrógeno o de los átomos hidrogenoides viene dada por

$$E = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (14 - 38)$$

En la tabla de la Figura 14 - 3 se dan las soluciones de la ecuación R para valores de n 1, 2 y 3.

14 - 5. Las funciones de onda completas para el átomo de hidrógeno

Las funciones de onda completas se conocen también como *orbitales* y se obtienen multiplicando las ecuaciones adecuadas Φ , Θ y R . Como estas son soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno (o átomos hidrogenoides) se puede definir orbital como una solución de la ecuación de Schrödinger para este tipo de átomos. Fuera de ese contexto, la noción de orbitales es aproximada.

Supongamos que queremos obtener la función de onda completa para el electrón de un átomo de hidrógeno para el cual $n = 3$, $\ell = 1$ y $m_\ell = 0$ (*orbital 3p*). Para ello basta multiplicar la función radial para $n = 3$ de la tabla 14 - 3 (R_{31}) por la función Θ para $\ell = 1$ y $m_\ell = 0$ de la tabla 14 - 2 (Θ_{10}) y después por la función Φ para $m_\ell = 0$ de la tabla 2 - 1 (Φ_0), la expresión final es

$$\Psi_{310} = \frac{1}{27\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \theta$$

n	ℓ	m_ℓ	Función
1	0	0	$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \quad (\Psi_{1s})$
2	0	0	$\Psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \quad (\Psi_{2s})$
2	1	0	$\Psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta \quad (\Psi_{2p_z})$
2	1	+1	$\Psi_{211} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta \cos \phi \quad (\Psi_{2p_x})$

2	1	-1	$\Psi_{21-1} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \text{sen}\theta \text{sen}\phi \quad (\Psi_{2p_y})$
3	0	0	$\Psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(27 - 18\left(\frac{r}{a_0}\right) + 2\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right) e^{-r/3a_0} (\Psi_{3s})$

Figura 14 – 4. Funciones de onda completas para el átomo de hidrógeno para valores de n 1, 2 y 3.

Se pueden obtener otras dos soluciones aceptables para los orbitales $3p$ efectuando los productos $R_{31}\Theta_{11}\Phi_x$ o $R_{31}\Theta_{1-1}\Phi_y$. Estos productos dan orbitales idénticos al descrito exceptuando la orientación.

En la tabla de la Figura 14 – 4 se dan las funciones de onda completas para el átomo de hidrógeno para algunos valores de n .

La solución matemática de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno y átomos hidrogenoides muestra que hay tres números cuánticos orbitales, n , ℓ y m_ℓ que están vinculados entre sí. Se ha introducido una notación especial para designar a esos números cuánticos y a los orbitales a los cuales corresponden.

Primero se indica el número cuántico principal n seguido por una letra que indica el número cuántico ℓ . Esas letras son

Letra	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>
ℓ	0	1	2	3	4	5	6

De las tres ecuaciones que forman la función de onda sólo la ecuación R tiene explícita la energía. Por lo tanto el cálculo de la energía del electrón en el átomo de hidrógeno depende únicamente de la solución de R y no de las soluciones de las ecuaciones Θ y Φ . En otras palabras, la energía depende sólo del número cuántico principal n (que proviene de la ecuación R) y no de ℓ o de m_ℓ . *Esto sólo ocurre en el caso del átomo de hidrógeno y en los átomos hidrogenoides.*

Las energías se pueden obtener sustituyendo las diversas soluciones para R mencionadas en la tabla de la Figura 14 – 3. Al hacer esto, las energías permitidas se obtienen mediante la expresión:

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2} \quad (14 - 39)$$

Esta es exactamente la misma expresión que se obtiene según la teoría de Bohr. El radio de Bohr a_0 viene dado por

$$a_0 = 1^2 \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 5,292 \times 10^{-11} m \quad (14 - 40)$$

Reemplazando este valor en la (14 – 39) se encuentra que para $n = 1$ $E_{n=1} = -13,60 \text{ eV}$ que corresponde con el valor experimental de la energía de ionización del hidrógeno.

Para $n = 2$, ℓ puede tomar valores 0 y 1. Como la energía viene dada únicamente por el valor de n los orbitales dados por las funciones de onda Ψ_{200} , Ψ_{211} , Ψ_{210} y Ψ_{21-1} tendrán la misma energía, es decir para el hidrógeno y los átomos hidrogenoides E_2 presenta una cuádruple degeneración.

Problema:

14.1. Calcular las longitudes de onda de las tres primeras líneas de las series de Lyman, Balmer y Paschen. Calcular el límite de las series y la línea de menor longitud de onda para cada serie.

Solución:

A partir de

$$\Delta E = h\nu_{nk} = E_1 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

y recordando que $v = c/\lambda$

$$\frac{hc}{\lambda_{nk}} = E_1 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

Despejando λ_{nk} y sustituyendo los valores de E_1 , h y c

$$\begin{aligned} \lambda_{nk} &= \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s.} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}}{2,1784 \times 10^{-18} \text{ J} \left(1/n^2 - 1/k^2 \right)} \\ &= 9,1190 \times 10^{-8} \left(\frac{k^2 n^2}{k^2 - n^2} \right) \text{ m} \end{aligned}$$

Para la serie de Lyman, $n = 1$ sustituyendo k en la ecuación anterior por 2, 3, 4 e ∞

$$k = 2 \quad \lambda_{12} = \frac{9,1190 \times 10^{-8} \times 2^2}{2^2 - 1^2} = 1,2159 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$k = 3 \quad \lambda_{13} = \frac{9,1190 \times 10^{-8} \times 3^2}{3^2 - 1^2} = 1,0259 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$k = 4 \quad \lambda_{14} = \frac{9,1190 \times 10^{-8} \times 4^2}{4^2 - 1^2} = 9,7269 \times 10^{-8} \text{ m}$$

Para $k = \infty$ y cualquier valor finito de n

$$\lambda_{n\infty} = 9,1190 \times 10^{-8} m \lim_{k \rightarrow \infty} \left(\frac{k^2 n^2}{k^2 - n^2} \right)$$

Dividiendo numerador y denominador por k^2

$$\begin{aligned} \lambda_{n\infty} &= 9,1190 \times 10^{-8} m \lim_{k \rightarrow \infty} \left(\frac{n^2}{1 - n^2 / k^2} \right) \\ &= 9,1190 \times 10^{-8} m \times n^2 \end{aligned}$$

Para $n = 1$

$$\lambda_{1\infty} = 9,1190 \times 10^{-8} m$$

Se deja al lector la tarea de los cálculos para la serie de Balmer ($n = 2$ y $k = 3, 4, 5, \dots, \infty$)

y la serie de Paschen ($n = 3$ y $k = 4, 5, 6, \dots, \infty$)

14 – 6. Recapitulación sobre el átomo de hidrógeno

El átomo de hidrógeno de número másico 1, está formado por dos partículas: un núcleo, que contiene un protón, y un electrón. Para describir el estado mecánico de este sistema se necesitan seis coordenadas y seis momentos lineales, tres para cada partícula. Las seis coordenadas de este tipo pueden transformarse siempre en tres coordenadas del centro de masa y tres coordenadas internas. Una vez realizado esto, la ecuación de Schrödinger se separa en dos ecuaciones independientes, la primera de las cuales incluye las coordenadas del centro de masa y la energía de traslación del átomo como un todo. La parte traslacional tiene sólo interés cuando se quiere interpretar ciertas propiedades macroscópicas como la presión, la temperatura y la densidad de un sistema en función de sus propiedades corpusculares (teoría cinética de gases, termodinámica estadística, etc.). La segunda ecuación incluye las coordenadas internas del átomo y la energía interna. Esta energía y esta parte de la descripción son las que nos interesan. Nos referiremos a esta energía como a la energía del átomo.

Las coordenadas internas son las coordenadas polares esféricas, r , θ y ϕ (en la Figura 13 – 11 se indica su relación con las coordenadas cartesianas). El núcleo está en el origen de las coordenadas esféricas, r es la distancia entre el núcleo y el electrón, θ es el ángulo entre el eje z y el radio vector que une al núcleo con el electrón y ϕ es el ángulo entre el eje $+x$ y la proyección del radio vector sobre el plano xy . La energía potencial resultante de la atracción eléctrica de las cargas $+e$ del núcleo y $-e$ del electrón, es $-Ze/4\pi\epsilon_0 r$ (en donde Z es el número atómico, en este caso 1).

La ecuación de Schrödinger puede resolverse transformando la función de onda Ψ , — que es una función de r , θ y ϕ — en el producto de tres funciones independientes $R(r)$, $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\phi)$. Las funciones de onda que resultan al resolver estas ecuaciones describen los diversos estados del átomo de hidrógeno.

Para que las soluciones de la ecuación de Schrödinger tengan sentido físico, deben introducirse ciertos números enteros llamados números cuánticos. Al igual que en el caso de una partícula en una caja, estos enteros aparecen debido a las restricciones que se asignan al sistema. Por ejemplo, si la *densidad de probabilidad* $|\Psi|^2$ debe tener un valor único en cada punto del espacio, la descripción de Ψ deberá tener el mismo valor para $\phi=2\pi$ y para $\phi=0$, ya que estos valores de ϕ corresponden al mismo conjunto de puntos en el espacio. Esta restricción, junto con la forma de la ecuación, exige que la dependencia de Ψ respecto de ϕ sea de la forma $e^{im_\ell\phi}$ o $e^{-im_\ell\phi}$, donde m_ℓ es un número entero. La exigencia de que la densidad probabilística sea finita en cualquier parte, implica la introducción de otros dos enteros n y ℓ que anulan la posibilidad de obtener una “probabilidad infinita” de encontrar al electrón en cualquier parte del espacio.

La descripción final, $\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi)$ es una función de r , θ y ϕ y de los números cuánticos n , ℓ y m_ℓ . Como $\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi)$ depende de los enteros mediante una relación única, los enteros, por sí mismos, constituyen una descripción abreviada y conveniente del sistema. Conociendo los enteros podemos establecer $\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi)$ mediante una tabla como la de la Figura 14 – 4, si la necesitamos. En la mayoría de los casos se utilizan sólo los números cuánticos para describir el sistema en el entendimiento que las funciones de onda resultantes de los mismos están tabuladas.

14 – 7. Significado de los números cuánticos en el átomo de hidrógeno

El número cuántico principal

El entero n describe la energía *del átomo de hidrógeno* mediante la ecuación

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) = -\left(\frac{1}{2n^2} \right) E_h \quad (14 - 41)$$

con los valores permitidos $n = 1, 2, 3, \dots$. En la ecuación (14 – 41) a_0 es el radio de Bohr y E_h es la *energía de Hartree* definida por $e^2/4\pi\epsilon_0 a_0 = 4,35744 \times 10^{-18} \text{ J}$. Si bien las energías dadas por la (14 – 41) son las mismas que las dadas por los cálculos iniciales de Bohr, en el modelo de Schrödinger n tiene un significado diferente. Para Bohr n era una medida del momento angular del sistema.

La energía del átomo de hidrógeno está cuantizada. La energía más baja que puede tener, corresponde cuando $n = 1$ y será

$$E_0 = -\frac{1}{2} E_h = -2,17872 \times 10^{-18} \text{ J} \equiv -13,598 \text{ e.V.}$$

Los valores permitidos serán

$$-\frac{1}{2}E_h, \quad -\frac{1}{8}E_h, \quad -\frac{1}{18}E_h, \quad -\frac{1}{32}E_h, \dots$$

y las posibles transiciones se muestran en la Figura 14 – 5.

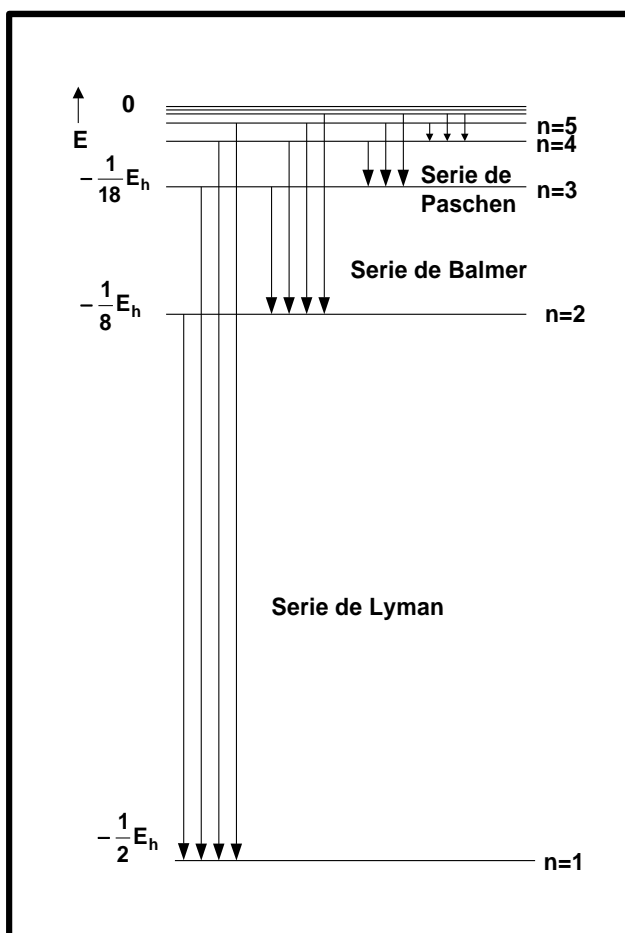


Figura 14 – 5. Niveles de energía permitidos en el átomo de hidrógeno.

Al efectuar una transición de un estado energético alto a uno bajo, el átomo emite un cuanto de radiación cuya energía está determinada por $h\nu = \Delta E$, donde ΔE es la diferencia de energía entre los dos estados. El espectro del átomo, consta, por lo tanto, de un conjunto de series de líneas cuyas frecuencias corresponden a los valores posibles de las diferencias de energía (representadas en la Figura 14 – 5 por las longitudes de las flechas). Sobre la base de la ecuación (14 – 41) la forma general e la diferencia de energías entre dos estados es

$$\Delta E = h\nu_{nk} = \frac{1}{2}E_h \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (14 - 42)$$

que es equivalente a la fórmula encontrada por Rydberg en 1892 para las frecuencias de las líneas del espectro de emisión del hidrógeno

El número cuántico azimutal

El número cuántico ℓ describe el momento angular total del átomo de hidrógeno mediante la ecuación

$$L^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \quad (14 - 43)$$

y tiene valores permitidos entre 0 y $n - 1$. L^2 es el cuadrado del momento angular total. Según el valor de ℓ el orbital se designa con s, p, d, f, \dots

Cuando se verifica la transición de un estado a otro, tanto en la emisión como en la absorción de radiación existe una restricción sobre ℓ llamada *regla de selección*: El valor de ℓ debe cambiar en ± 1 . Así si un átomo de hidrógeno en el estado fundamental $1s$ absorbe radiación para pasar al nivel $n = 2$ debe alcanzar finalmente el estado $2p$. Cualquier otra transición entre los niveles 1 y 2 es impedida por la regla de selección.

Aunque se conoce la magnitud del momento angular total por la ecuación (14 - 43) no se conoce su signo. Como la orientación del vector momento angular es indefinida, la orientación de la órbita está también indefinida.

Mientras que en el modelo de Bohr el momento angular estaba dado por

$$L^2 = n^2\hbar^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

es decir, tenía un valor siempre distinto de cero, en la concepción cuántica el momento angular vale cero para todos los estados en los que $\ell = 0$, es decir en los orbitales s . La ausencia del momento angular en los estados s hace imposible, según la concepción orbital clásica, imaginar cómo se mueve el electrón en este estado.

El número cuántico magnético

El entero m_ℓ describe la componente según el eje z del momento angular (L_z) mediante la ecuación

$$L_z = m_\ell \hbar \quad (14 - 44)$$

con $2\ell + 1$ valores para cada valor de ℓ .

Para la absorción o emisión de un cuanto de luz, las reglas de selección exigen que $\Delta m_\ell = 0$ o que $\Delta m_\ell = \pm 1$.

Problemas:

14.2. Considere la función de onda radial $2s$

$$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

Demuestre que su amplitud tiene dos extremos y calcúlelos.

Solución:

Haciendo

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} = A \quad \text{y} \quad \frac{Zr}{a_0} = \rho$$

$$R_{2,0} = A(2 - \rho)e^{-\rho/2}$$

$$\frac{dR}{dr} = \frac{Z}{a_0} A \frac{dR}{d\rho} = \frac{Z}{a_0} A \left(-1 - 1 + \frac{\rho}{2} \right) e^{-\rho/2}$$

que se hace igual a 0 cuando $\rho = 4$. Por lo tanto, la función de onda tiene un extremo cuando $r = 4a_0/Z$. Para este valor de ρ , $2 - \rho < 0$, esto es, $\Psi < 0$ y el extremo es un mínimo. De una manera más formal; para $\rho = 4$, $d^2 \Psi / d r^2 > 0$.

El segundo extremo se encuentra para $r = 0$. En rigor no es un mínimo, sino un máximo físico. (Para comprobarlo basta sustituir $\rho = 0$ en $R_{2,0}$.)

14.3. A partir de la ecuación radial

$$R_{30} = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2 r^2}{9a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$$

ubique los nodos radiales en el orbital 3s del átomo de hidrógeno

Solución:

Haciendo

$$\frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} = A \quad \text{y} \quad \frac{Zr}{a_0} = \rho$$

$$R_{30} = A \left(6 - 4\rho + \frac{4}{9}\rho^2 \right) e^{-\rho/3}$$

Los nodos se verificarán cuando $R_{30} = 0$ esto es cuando

$$6 - 4\rho + \frac{4}{9}\rho^2 = 0$$

Esto se verifica cuando $\rho = 1,902$ y $\rho = 7,098$. Para el hidrógeno $Z = 1$ y $a_0 = 0,529 \times 10^{-10} \text{ m}$. Por lo tanto, siendo $r = \rho a_0 / Z$, los nodos estarán para $r = 1,006 \times 10^{-10} \text{ m}$ y $3,755 \times 10^{-10} \text{ m}$

14 – 8. Representación espacial de los orbitales

Como la función de onda Ψ es función de tres variables, se requeriría un espacio tetradimensional para su representación espacial. Existe además el problema de representar Ψ debido a que puede tomar valores complejos. Es por ello que se recurre a representar alguna de sus funciones constitutivas, ya que cada una de ellas es función de una sola variable. Por ejemplo se representa $R(r)$ en función de r para el orbital 1s. De la tabla de la Figura 14 – 3 se encuentra que

$$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

con $Z = 1$, obteniéndose un gráfico como el de la Figura 14 – 6.

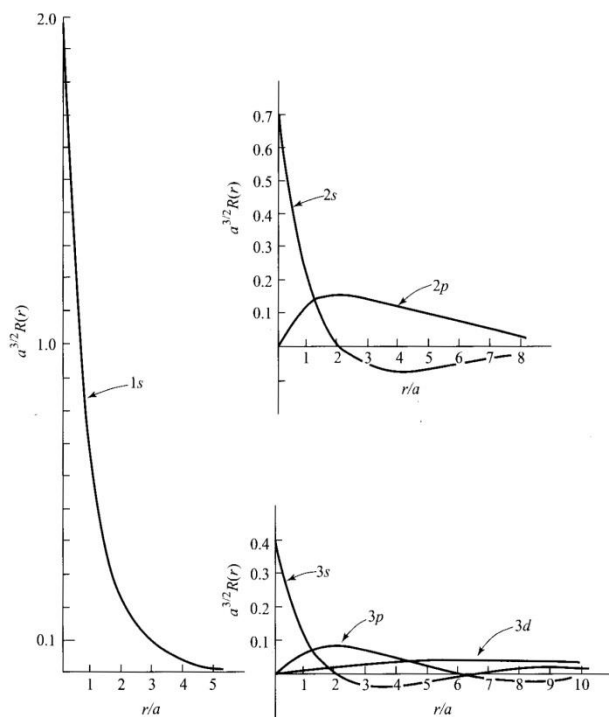


Figura 14 – 6 Representación de $a_0^{3/2}R(r)$ en función de r/a_0 para distintos valores de n .

La apariencia tridimensional de un orbital puede ser expresada de diversas maneras. Una de ellas consiste en denotar la probabilidad de encontrar a un electrón en una región del espacio mediante la densidad del sombreado. (Fig. 14 – 7 a y b).

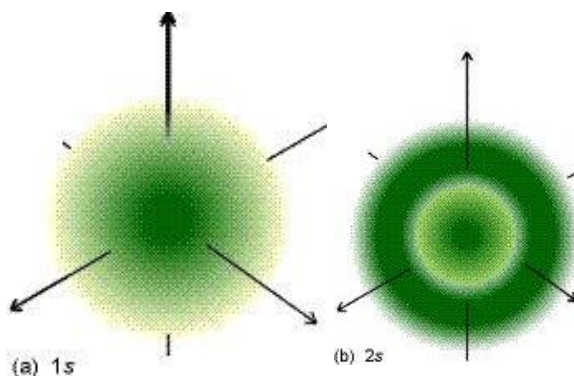
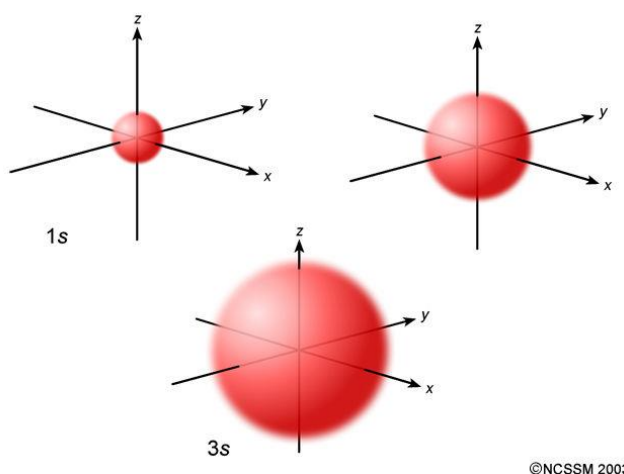


Figura 14 – 7. (a) Representación del orbital $1s$, (b) de un orbital $2s$. Las zonas donde la densidad es mayor representan la mayor probabilidad de encontrar al electrón.

Un procedimiento general más simple, pero adecuado, consiste en dibujar la superficie límite, superficie de probabilidad constante dentro de la cual hay una proporción especificada de la densidad de probabilidad (generalmente $0,90 - 0,95$)

Para indicar la forma real de los orbitales, también se suele indicar el signo de la función de onda oscureciendo la parte positiva de la superficie límite o agregando signos $+$ y $-$ a los lóbulos relevantes de los orbitales.



©NCSSM 2003

Figura 14 – 8. Representación tridimensional de los orbitales s . La superficie del contorno encierra la volumen espacial donde la probabilidad de encontrar al electrón es $0,90 - 0,95$.

Las superficies límites de la Figura 14 – 8 muestran que los orbitales s tienen simetría esférica ya que Ψ_{00} es independiente de θ y de ϕ .

Los tres orbitales p con el mismo valor de n corresponden a los tres valores que pueden tomar m_ℓ , 0 y ± 1 . El orbital con $m_\ell = 0$ es real y la componente del momento angular según el eje z vale 0 ; se lo llama *orbital* p_z . Los otros dos orbitales, llamados p_x y p_y son funciones complejas y tienen su amplitud máxima en el plano $x - y$. En la Figura 14 – 9, se muestra la representación tridimensional de los orbitales $2p$.

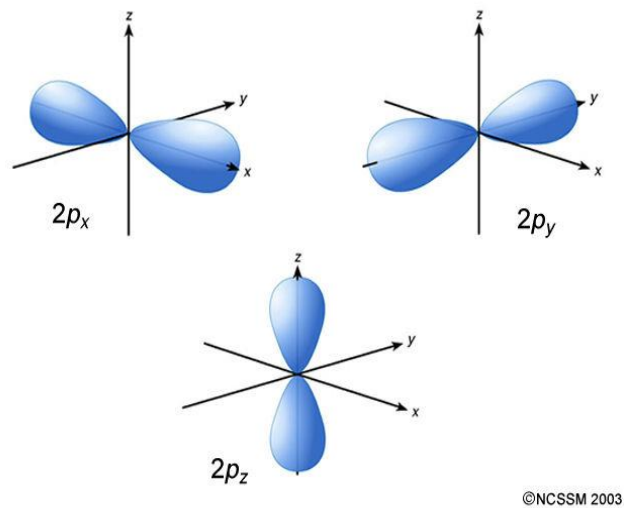


Figura 14 – 9. Representación tridimensional de los orbitales $2p$.

Para un dado valor de n hay 5 orbitales d posibles. En la Figura 14 – 10 se representan los contornos de los 5 orbitales d .

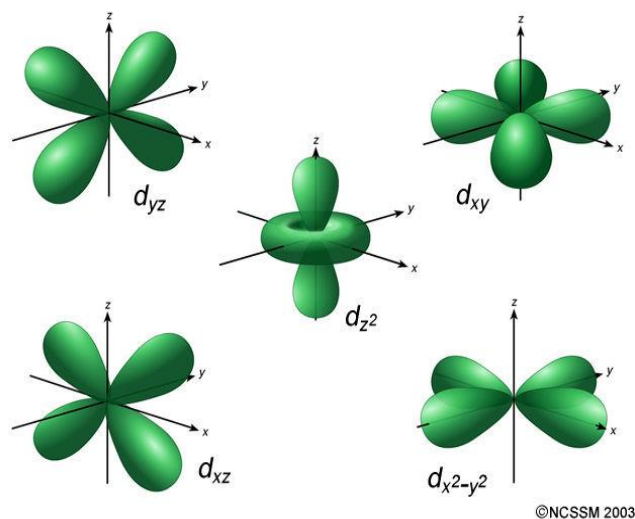
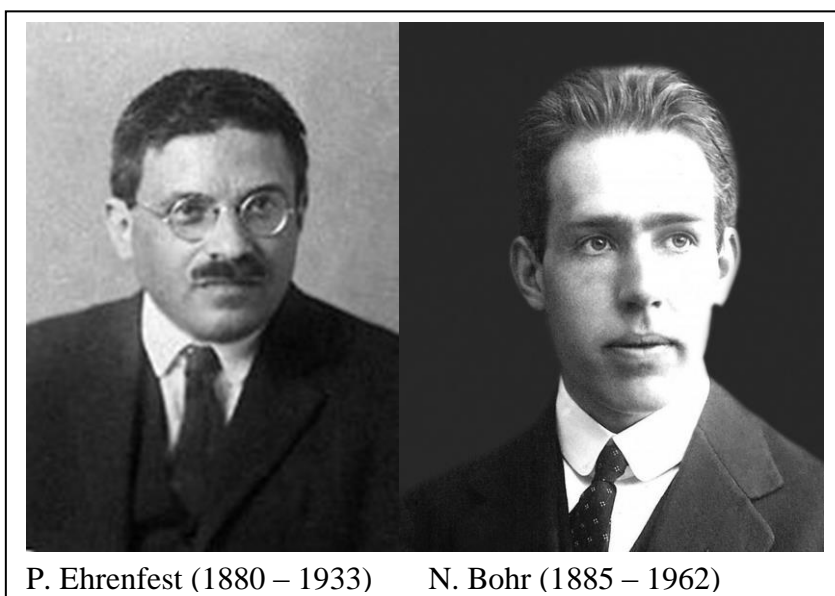


Figura 14 – 10. Representación tridimensional de los orbitales d .

14 – 9. Valores medios en Mecánica Cuántica

Así como Niels Bohr enunció el principio de correspondencia, según el cual en el límite de



P. Ehrenfest (1880 – 1933)

N. Bohr (1885 – 1962)

frecuencias muy bajas de radiación (o sea a valores grandes de n) los resultados obtenidos por la Mecánica Cuántica deben concordar cuantitativamente con los que se obtienen sobre la base de la Mecánica Clásica, Paul Ehrenfest enunció en 1927 un teorema que establece cómo varía el valor medio de un observable dado $\langle A \rangle$ con el tiempo, con el conmutador entre el hamiltoniano del sistema y el operador hermítico asociado al

observable

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle$$

Si la variable A es independiente del tiempo

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{1}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle$$

Gracias a este teorema, se recupera la Física newtoniana ya que los valores medios temporales de las distintas variables dinámicas obtenidas mediante cálculos mecánico-cuánticos son los mismos que los obtenidos mediante la Mecánica Clásica. Así, por ejemplo se encuentra que

$$\langle F \rangle = m \frac{d}{dt^2} \langle x \rangle$$

Por lo tanto, la conclusión del Teorema de Ehrenfest se puede expresar:

Cuando en Mecánica Cuántica se calculan los valores medios temporales de cualquier magnitud dinámica se obtienen los mismos resultados que con la Mecánica Clásica.

Dicho de otra manera, si el lugar de obtener valores instantáneos se desean encontrar valores medios son válidas las leyes de la Mecánica Clásica.

14 – 10. Funciones de distribución

Hemos visto que la probabilidad de que un electrón se encuentre en un elemento de volumen $d\tau$ está dada por $\Psi\Psi^*d\tau$ o $\Psi^2 d\tau$, si la función de onda es real. Si se divide por $d\tau$ el resultado es la *probabilidad por unidad de volumen o densidad de probabilidad*. De la tabla de la figura 14 – 4 y del valor de $d\tau$ para un casquete esférico de radio r y espesor dr , la probabilidad de que el electrón $1s$ se encuentre en ese volumen elemental es

$$4\pi r^2 \Psi_{1s}^2 dr$$

y la densidad de probabilidad correspondiente (que ahora es por unidad de distancia radial r) se obtiene dividiendo por dr y es

$$4\pi r^2 \Psi_{1s}^2$$

Esta función recibe el nombre de *función de distribución radial* y en la Figura 14 – 11 se muestra una gráfica de ella contra r . La curva atraviesa por un máximo cuando $r = a_0 = 5,29 \times 10^{-11} m$ y, por lo tanto esta es la distancia *más probable* entre el núcleo y el electrón. Según la teoría de Bohr el electrón en el estado basal ($1s$) del átomo de hidrógeno se desplaza en una *órbita precisa* de radio a_0 mientras que en Mecánica Cuántica a_0 es tan sólo *la distancia más probable*, ya que el electrón se puede encontrar a otras distancias del núcleo.

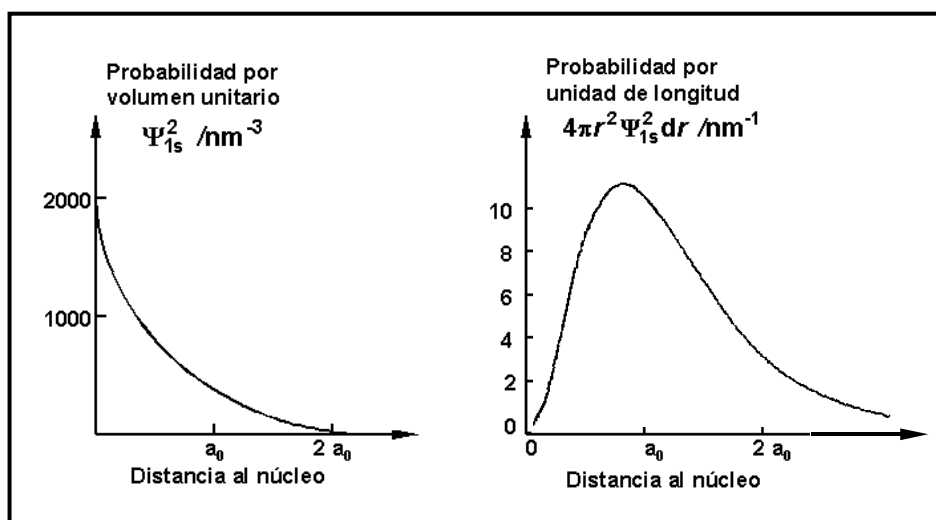


Figura 14 – 11. Probabilidades en función de la distancia al núcleo

Problemas:

14.4. Calcular el valor medio para el radio del átomo de hidrógeno cuando el electrón se encuentra en el estado $2s$.

Solución

El valor medio del radio viene dado por

$$\langle r \rangle = \int \Psi^* \hat{r} \Psi d\tau$$

Y la función de onda para el estado $2s$ es

$$\Psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

Por lo tanto

$$\langle r_{2s} \rangle = \frac{1}{32\pi} \left(\frac{1}{a_0^3} \right) \int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0} r^3 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

Las dos últimas integrales valen 4π

$$\begin{aligned} \langle r_{2s} \rangle &= \frac{1}{8a_0^3} \int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0} r^3 dr \\ &= \frac{1}{8a_0^3} \int_0^\infty \left(4 - 4\frac{r}{a_0} + \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-r/a_0} r^3 dr \\ &= \frac{1}{8a_0^3} \left[4 \int_0^\infty r^3 e^{-r/a_0} dr - \frac{4}{a_0} \int_0^\infty r^4 e^{-r/a_0} dr + \frac{1}{a_0^2} \int_0^\infty r^5 e^{-r/a_0} dr \right] \end{aligned}$$

De la tabla de integrales

$$\int_0^\infty x^n e^{-bx} dx = \frac{n!}{b^{n+1}}$$

Resulta

$$\langle r_{2s} \rangle = \frac{1}{8a_0^3} \left[4 \times 3! a_0^4 - \frac{4}{a_0} \times 4! a_0^5 + \frac{5!}{a_0^2} a_0^5 \right]$$

$$\langle r_{2s} \rangle = \frac{4! a_0}{8} [1 - 4 + 5] = 6a_0$$

14.5. Calcular a qué valor del radio, la probabilidad de encontrar al electrón de un átomo de hidrógeno cae al 50% de su valor máximo sabiendo que

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-r/a_0}$$

Solución:

La probabilidad de que el electrón 1s se encuentre en ese volumen elemental es

$$4\pi r^2 \Psi_{1s}^2 dr$$

y la densidad de probabilidad correspondiente (que ahora es por unidad de distancia radial r) se obtiene dividiendo por dr y es

$$4\pi r^2 \Psi_{1s}^2$$

Siendo

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-r/a_0}$$

es

$$\Psi_{1s}^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

El valor máximo de la probabilidad se dará cuando $r = 0$ y Ψ_{1s}^2 tendrá el 50% del valor máximo cuando

$$e^{-2r/a_0} = 0,50$$

Esto implica que

$$\begin{aligned} r &= -\frac{1}{2} a_0 \ln 0,50 = 0,347 a_0 \\ &= 0,183 \times 10^{-10} m \end{aligned}$$

14.6. Cuál es el momento angular orbital de un electrón en los orbitales: a) 1s b) 3s c) 3d

Solución:

Recordamos que la magnitud del momento angular estará dada por $[\ell(\ell+1)]^{1/2}\hbar$ y dado que los orbitales “s” se caracterizan por tener un número cuántico azimutal cero y los orbitales “d” tienen número cuántico azimutal 2, resulta

$$\text{a) } 1s \Rightarrow \ell = 0 \therefore |L| = 0$$

$$\text{b) } 2s \Rightarrow \ell = 0 \therefore |L| = 0$$

$$\text{c) } 3d \Rightarrow \ell = 2 \therefore |L| = 2(2+1)^{1/2} \hbar$$

14.7. Cuáles de las siguientes transiciones son permitidas en el espectro de emisión normal de un átomo a) $2s \rightarrow 1s$ b) $2p \rightarrow 1s$ c) $3d \rightarrow 2p$

Solución:

La llamada “regla de selección” establece que para cualquier Δn entero el número cuántico azimutal debe variar en ± 1 . Por lo tanto

$$\text{a) } 2s \rightarrow 1s \quad \textit{prohibida}$$

$$\text{b) } 2p \rightarrow 1s \quad \textit{permitida}$$

$$\text{c) } 3d \rightarrow 2p \quad \textit{permitida}$$

14.8. Usando los valores tabulados de Ψ_{1s} y Ψ_{2s} demostrar, por integración, que los orbitales $1s$ y $2s$ del átomo de hidrógeno son ortogonales.

Solución:

Si dos orbitales Ψ_n y Ψ_k son ortogonales la integral de su producto es cero

$$\int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = 0 \quad k \neq n$$

En el caso del átomo de hidrógeno las funciones de onda de los orbitales $1s$ y $2s$ son

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

Siendo ambas funciones reales y distintas, bastará demostrar que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{1s} \Psi_{2s} d\tau = 0$$

El elemento de volumen $d\tau$ expresado en coordenadas polares es $r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = 4\pi r^2 dr$

Reemplazando por las respectivas funciones de onda

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-r/a_0} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} 4\pi r^2 dr \\ = \frac{1}{a_0^3 \sqrt{2}} \int_0^{\infty} e^{-r/a_0} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} r^2 dr \\ = \frac{1}{a_0^3 \sqrt{2}} \int_0^{\infty} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-3r/2a_0} r^2 dr \\ = \frac{2}{a_0^3 \sqrt{2}} \int_0^{\infty} r^2 e^{-3r/2a_0} dr - \frac{1}{a_0^3 \sqrt{2}} \int_0^{\infty} r^3 e^{-3r/2a_0} dr \end{aligned}$$

De la tabla de integrales se tiene que

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-qx} dx = \frac{n!}{q^{n+1}} \quad n > -1; \quad q > 0$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \Psi_{1s} \Psi_{2s} d\tau &= \frac{2}{a_0^3 \sqrt{2}} \frac{8a_0^3 2!}{27} - \frac{1}{a_0^4 \sqrt{2}} \frac{16a_0^4 3!}{81} \\ &= \frac{32}{27\sqrt{2}} - \frac{96}{81\sqrt{2}} = 0 \end{aligned}$$

Referencias bibliográficas

Bohm D., (1993): *Quantum Theory*. Dover Pub. Inc. Mineola, New York.

Dirac, P. A. M., (1958): *The Principles of Quantum Mechanics*, 4th. edition, Oxford Science Publications, Oxford University Press, London.

Kemble, E. C.,(1958):*The Fundamental Principles of Quantum Mechanics*. Dover Pub. Mineola, New York.

Levine, I. N., (2000): *Quantum Chemistry* 5th. Edition Prentice – Hall, Upper Saddle River.

Pauling, L – Bright Wilson Jr, E., (1985): *Introduction to Quantum Mechanics*, Dover Pub. Inc. Mineola, New York.

McQuarrie, D.A. – Simon, J. D., (2000): *Physical Chemistry. A Molecular Approach*. University Science Books. Mill Valley.

Szabo, A – Ostlund, N.S., (1996): *Modern Quantum Chemistry*. Dover Pub. Inc. Mineola. New York.

Cuestionario

14 – 1. ¿Cuál es la función de Hamilton para el sistema electrón - núcleo del átomo de hidrógeno?

14 – 2. ¿Cuáles son las condiciones de cuantización para el átomo de hidrógeno?

14 – 3. ¿Qué características del átomo describe el número cuántico principal?

14 – 4. ¿Qué características del átomo describe el número cuántico azimutal?

14 – 5. ¿Qué características del átomo describe el número cuántico magnético?

14 – 6. ¿A qué se llama función de distribución radial?

Ejercicios y problemas

14 – 1. Calcule las masas reducidas de los átomos de hidrógeno y deuterio empleando las siguientes masas para las partículas:

electrón; $9,1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$

protón: $1,6727 \times 10^{-27} \text{ kg}$

núcleo de deuterio $3,3434 \times 10^{-27} \text{ kg}$

a) Explique cualitativamente qué efecto tendrán las distintas masas reducidas sobre los radios de Bohr y, por lo tanto, sobre las posiciones de las líneas en los espectros atómicos

b) El espectro de línea de Balmer tiene una línea a la longitud de onda de $656,47 \text{ nm}$. Deduzca la longitud de onda de la línea correspondiente en el espectro del deuterio.

14 – 2. Calcule la longitud de onda y la energía correspondiente a la transición de $n = 4$ a $n = 5$ en el átomo de hidrógeno.

14 – 3. Calcule, en joule y unidades atómicas, la energía potencial del electrón del átomo de hidrógeno cuando está en el nivel energético correspondiente a $n = 2$.

14 – 4. Calcule la densidad de probabilidad en el núcleo de un átomo de hidrógeno del electrón en el estado $1s$ a partir de la función de onda correspondiente.

14 – 5. Determine la probabilidad de que el electrón del átomo de hidrógeno en su estado fundamental se encuentre a una distancia del núcleo inferior a a_0 .

14 – 6. Demuestre que para el estado fundamental de un átomo hidrogenoide $\langle r \rangle = 3a_0/2Z$

14 – 7. Calcule el valor medio para el radio del átomo de hidrógeno cuando el electrón se encuentra en el estado $2s$.

14 – 8. Para el estado fundamental del átomo de hidrógeno: (a) Determine $\langle V \rangle$; (b) Aceptando que $\langle V \rangle + \langle T \rangle = E$, calcule el valor de $\langle T \rangle / \langle V \rangle$; (c) utilice $\langle T \rangle$ para calcular la velocidad cuadrática media $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ del electrón; calcule también la relación $\langle v^2 \rangle^{1/2} / c$ donde c es la velocidad de la luz.

14 – 9. La función de onda para el catión Li^{2+} es $\Psi(\mathbf{r}) = C e^{-r/a}$, donde $a = a_0/Z$; siendo $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, el radio de Bohr. (a) Calcule la constante de normalización. Sabiendo que el número másico del Li es 7 y que $Z = 3$. (b) Suponiendo que el radio del núcleo es $1,0 \times 10^{-15} \text{ m}$ ¿Cuál es la probabilidad de que el electrón se encuentre en el núcleo?

APÉNDICE B

La energía en el átomo de hidrógeno

La ecuación radial para el átomo de hidrógeno es

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 = \ell(\ell+1) \quad (\text{B-1})$$

que se puede escribir, multiplicando ambos miembros por R/r^2 , recordando que $8\pi^2/h^2$ es \hbar^2 e igualando a cero

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R = 0$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R = 0$$

(B-2)

Agrupamos las constantes de la siguiente forma

$$\alpha^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad \text{y} \quad \frac{\mu Ze^2}{\alpha \hbar^2 4\pi\epsilon_0} = \beta$$

de modo que la ecuación (B-2) queda

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2\beta\alpha}{r} - \alpha^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (\text{B-3})$$

e introduciendo una nueva variable independiente

$$\rho = 2\alpha r$$

podemos reemplazar $R(r)$ por $T(\rho)$ con lo que la (B-3) se transforma en

$$\frac{d^2T}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dT}{d\rho} - \left[\frac{1}{4} - \frac{\beta}{\rho} + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] T = 0 \quad (\text{B-4})$$

Para hallar la solución asintótica, expresamos la ecuación para cuando $\rho \rightarrow \infty$

$$\frac{d^2 T}{d\rho^2} - \frac{1}{4} T = 0$$

que es una ecuación diferencial del tipo

$$\frac{d^2 y}{dx^2} - b^2 y = 0$$

cuya solución general es del tipo

$$y = c_1 e^{ibx} + c_2 e^{-ibx}$$

En nuestro caso, $y = T$, $x = \rho$ y $b = 1/2$

$$T(\rho) = c_1 e^{\rho/2} + c_2 e^{-\rho/2} \quad (\text{B} - 5)$$

(Omitimos i en los exponentes pues siendo $\rho = 2 \alpha r$, i está implícita ya que $\alpha = (-2\mu E / \hbar^2)^{1/2}$)

Debemos hacer las siguientes consideraciones:

La energía podría tomar valores negativos o positivos. Si $E \geq 0$ la cantidad $(2\mu E)^{1/2}$ sería positiva y, por lo tanto, el factor que multiplica a r sería imaginario. Desde el punto de vista físico, esto implica que el electrón no está interactuando con el núcleo, es decir, el átomo está ionizado. Al no existir interacción, no hay restricciones al movimiento y cada una de las partículas se comporta como partícula libre. Para una partícula libre están permitidas todas las energías no negativas. Las funciones propias cuyos autovalores de energía son positivos se denominan *funciones propias del continuo*.

En el caso en que $E < 0$, los exponentes de (5) son reales. Como la función de onda $R(r)$ debe ser finita aún cuando r sea infinito, debemos desechar el término con exponente positivo, con lo que nos queda

$$T(\rho) = c_1 e^{-\rho/2} \quad (\text{B} - 6)$$

Para encontrar la solución no asintótica, expresamos $T(\rho)$ como el producto de la solución asintótica y una serie infinita $G(\rho)$ de potencias de ρ .

$$G(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$$

$$T(\rho) = c_1 e^{-\rho/2} G(\rho)$$

Haciendo $c_1 a_k = b_k$

$$T(\rho) = e^{-\rho/2} \sum_{k=0}^{\infty} b_k \rho^k \quad (\text{B} - 7)$$

La serie $G(\rho)$ debe elegirse de modo tal que la función $T(\rho)$ — y, por lo tanto $R(r)$ — sea de buen comportamiento. Para ello se debe cumplir que

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{G(\rho)}{e^{-\rho/2}} = 0$$

La derivada primera de $T(\rho)$ respecto de ρ es

$$T' = e^{-\rho/2} G' - \frac{1}{2} e^{-\rho/2} G$$

La derivada segunda es

$$T'' = e^{-\rho/2} G'' - \frac{1}{2} e^{-\rho/2} G' + \frac{1}{4} e^{-\rho/2} G - \frac{1}{2} e^{-\rho/2} G'$$

Reemplazando T , T' y T'' en la ecuación (B - 4) y multiplicando ambos miembros por $\rho^2/e^{-\rho/2}$

$$\rho^2 \frac{d^2 G}{d\rho^2} + \rho(2-\rho) \frac{dG}{d\rho} + [(\beta-1)\rho - \ell(\ell+1)]G = 0 \quad (\text{B} - 8)$$

Como esta ecuación debe ser válida para todos los valores de ρ debe ser válida para $\rho = 0$. En este caso, la (B - 8) se convierte en

$$\ell(\ell+1)G(0) = 0 \quad (\text{B} - 9)$$

donde si $\ell \neq 0$, necesariamente $G(0) = 0$. Este comportamiento sugiere que $G(\rho)$ debe ser una expresión del tipo

$$G(\rho) = \rho^s \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j$$

en la cual $s > 0$ para $\ell \neq 0$ y $a_0 \neq 0$. Resulta conveniente introducir la definición

$$L(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j \quad (\text{B} - 10)$$

De modo que $G(\rho)$ puede escribirse

$$G(\rho) = \rho^s L(\rho) \quad (\text{B} - 11)$$

Las derivadas primera y segunda son

$$G'(\rho) = s\rho^{s-1}L(\rho) + \rho^s L'(\rho)$$

$$G''(\rho) = s(s-1)\rho^{s-2}L(\rho) + 2s\rho^{s-1}L'(\rho) + \rho^s L''(\rho)$$

Reemplazando G'' , G' y G en la ecuación (B - 8) y combinando los términos que tienen las mismas potencias de ρ

$$(L'' - L')\rho^{s+2} + [2sL' + 2L' - sL + (\beta - 1)L]\rho^{s+1} + [s(s-1) + 2s - \ell(\ell+1)]L\rho^s = 0 \quad (\text{A} - 12)$$

Esta relación puede ser válida en el intervalo $0 \leq \rho \leq \infty$ sí y solo sí el coeficiente de cada potencia de ρ es igual a cero. En consecuencia, para ρ^s

$$s(s-1) + 2s - \ell(\ell+1) \times (a_0 + a_1\rho + a_1\rho^2 + \dots) = 0$$

Pero como hemos elegido $a_0 \neq 0$, es necesario que

$$s(s-1) + 2s - \ell(\ell+1) = 0 \quad (\text{B} - 13)$$

Esta es una ecuación de segundo grado con una incógnita, s , cuyas raíces son

$$s = \ell \quad \text{y} \quad s = -\ell - 1 \quad (\text{B} - 14)$$

Estas raíces corresponden a dos soluciones linealmente independientes de la ecuación diferencial. Debemos verificar si hacen que la función de onda sea de buen comportamiento. Como para $\ell = 1$, $s = 0$, sólo la primera raíz satisface que $s > 0$ para $\ell \neq 0$ y esto nos lleva a que $G(0) = 0$ para $\ell \neq 0$. De esta manera, la serie de potencias $G(\rho)$ es

$$G(\rho) = \rho^\ell \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j \quad (\text{B} - 15)$$

Como

$$L = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j$$

$$L' = \sum_{j=0}^{\infty} j a_j \rho^{j-1}$$

$$L'' = \sum_{j=0}^{\infty} j(j-1)a_j \rho^{j-2}$$

Reemplazando estos valores en la ecuación (B - 12), haciendo $\ell = s$ y dividiendo por $\rho^{\ell+1}$

$$\sum_{j=0}^{\infty} [j(j-1)a_j \rho^{j-1} + 2(\ell+1)ja_j \rho^{j-1} - ja_j \rho^j + (\beta - \ell - 1 - j)a_j \rho^j] = 0 \quad (\text{B - 16})$$

Esta ecuación se satisface si y solo si el coeficiente de cada potencia de ρ es nulo. Los términos siguientes a

$$j(j-1)a_j \rho^{j-1} + 2(\ell+1)ja_j \rho^{j-1}$$

son

$$(j+1)ja_{j+1} \rho^j + 2(\ell+1)(j+1)a_{j+1} \rho^j$$

Por lo tanto, el coeficiente de ρ^j es

$$(j+1)ja_{j+1} + 2(\ell+1)(j+1)a_{j+1} - ja_j + (\beta - \ell - 1 - j)a_j$$

y se debe cumplir

$$(j+1)(j+2\ell+2)a_{j+1} + (\beta - \ell - 1 - j)a_j = 0$$

(B - 17)

A partir de la (B - 17) obtenemos la fórmula de la recurrencia

$$a_{j+1} = \frac{\ell + j + 1 - \beta}{(j+1)(j+2\ell+2)} a_j \quad (\text{B - 18})$$

El valor límite cuando $j \rightarrow \infty$ es

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{a_{j+1}}{a_j} = \frac{1}{j} \quad (\text{B - 19})$$

La expansión de e^ρ es

$$e^\rho = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\rho^j}{j!} = \sum_{j=1}^{\infty} b_j \rho^j$$

para la cual

$$\frac{b_j}{b_{j+1}} = j + 1 \quad (\text{B} - 20)$$

Esto muestra que $G(\rho)$ aumenta con ρ tanto como lo hace $\rho e^{-\rho}$ y

$$T(\rho) = G(\rho)e^{-\rho/2}$$

Se puede hacer aproximadamente igual a

$$T(\rho) \cong \rho e^{-\rho/2} = \rho e^{\rho/2} \quad (\text{B} - 21)$$

$T(\rho)$ se hace, por lo tanto, infinita cuando ρ tiende a infinito y no es cuadráticamente integrable. La única forma de impedir esta “catástrofe infinita” es truncar la serie de manera que tenga un número finito de términos en cuyo caso el factor $e^{-\rho/2}$ asegura que la función de onda se haga cero cuando ρ tiende a infinito. Sea $a_k \rho^k$ el último término no nulo de la serie. Para que todos los términos a_{k+1}, a_{k+2}, \dots se anulen, la fracción que multiplica a a_j en la relación de recurrencia (18) debe valer cero para $j = k$

$$\ell + k + 1 - \beta = 0 \quad (\text{B} - 22)$$

Siendo ℓ, k y 1 enteros, su suma es un entero que designamos con n

$$\ell + k + 1 = n \quad (\text{B} - 23)$$

de modo que

$$n - \beta = 0 \quad \text{o} \quad \beta = n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{B} - 24)$$

Retomando la definición de β

$$\frac{\mu Z e^2}{\alpha \hbar^2 4\pi \epsilon_0} = \beta$$

es

$$\beta^2 = \frac{\mu^2 Z^2}{\alpha^2 \hbar^4} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \right)^2$$

y como

$$\alpha^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

$$\beta^2 = -\frac{\mu Z^2}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{E} = n^2$$

haciendo

$$\frac{\hbar^2}{\mu} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} = a_0$$

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2} \cdot \frac{1}{a_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \quad (\text{B} - 25)$$

fórmula enteramente análoga a la encontrada por Bohr en 1913. En ella $a_0 = 0,529 \times 10^{-10} m$ es el “radio de Bohr”.

El número entero n se llama *número cuántico principal*. A partir de la definición (B – 23) de n se encuentra para ℓ , que se llama *número cuántico azimutal*

$$\ell = n - k - 1$$

Como $k \geq 0$, ℓ puede tomar valores 0, 1, 2, ..., $n - 1$

La ecuación (B – 25) nos muestra que están permitidos todos los niveles cuánticos dados por n . Los números de onda de las líneas espectrales del átomo de hidrógeno son

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = \frac{Z^2}{2} \cdot \frac{1}{a_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \\ &= R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \end{aligned}$$

R_H es la constante de Rydberg para el átomo de hidrógeno ($R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$)

Debemos hacer notar que para los estados enlazantes del átomo de hidrógeno la energía depende solamente de n . Sin embargo, como la función de onda total depende de los tres números cuánticos n , ℓ y m , los estados con diferentes valores de ℓ o m pero con el mismo valor de n tienen la misma energía y, exceptuando el estado en el cual $n = 1$, existe degeneración de la energía

XV. ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS

15 – 1. Introducción

Para átomos que contienen más de un electrón la forma de la ecuación de Schrödinger es más complicada, porque la expresión de la energía incluye términos correspondientes a las interacciones de repulsión entre los diferentes electrones. Incluso para el helio, con dos electrones, la ecuación de Schrödinger es demasiado complicada para resolver de manera explícita aunque se pueden obtener, con cierta facilidad, soluciones numéricas. Para átomos más complejos se utilizan soluciones aproximadas y aún así suele ser imposible obtener soluciones explícitas. Sin embargo, con las computadoras modernas estos métodos aproximados permiten lograr soluciones numéricas en un tiempo razonable.

En general, se escribe la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

y se trata de establecer el conjunto de valores para la energía

$$E_i\Psi_i \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

No habiendo métodos teóricos, o soluciones de la ecuación de Schrödinger se recurre a métodos aproximados.

15 – 2. Métodos aproximados

Algunos de los métodos aproximados utilizan la *aproximación al campo central*. Recordemos que un campo se dice central cuando la energía potencial de cualquier punto material ubicado en él depende únicamente de su distancia a un punto.

Mediante esta aproximación se analiza el movimiento de un electrón, generalmente el más externo del átomo, suponiendo que todos los demás electrones forman una “nube de carga eléctrica” que tiene, en promedio, simetría esférica. El electrón considerado se mueve en un campo eléctrico

generado por el núcleo y los demás electrones. De este modo, la carga generadora del campo eléctrico ya no es Ze sino una *carga nuclear efectiva* Z_{efect} e inferior a la carga nuclear verdadera. Con esta aproximación, puede suponerse al átomo como teniendo un solo electrón. Sobre esta base, se plantea la ecuación de Schrödinger que difiere de la aplicable al átomo de hidrógeno en el valor de la energía potencial. La suposición de que el campo eléctrico tiene simetría esférica permite que las ecuaciones diferenciales $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\phi)$ sean las mismas que para el átomo de hidrógeno. Los números cuánticos λ y m_λ tienen el mismo significado que en el caso del átomo de hidrógeno, al igual que la componente del momento angular orbital según el eje z , pero al variar la función de la energía potencial variarán los valores propios de E que surgen de la resolución de la ecuación radial.

Una aplicación sencilla de este procedimiento, es la estimación de la *energía de ionización*, que es la energía necesaria para llevar al electrón de su orbital externo del átomo aislado a una distancia infinita.

En el modelo de Bohr, aplicado a átomos hidrogenoides, la energía potencial del electrón en un estado estacionario para un valor n , está dada por

$$U_n = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2} \quad (15 - 1)$$

La misma expresión para U_n se obtiene mediante el tratamiento mecánico - cuántico.

El valor absoluto de esa energía para $Z = 1$ y $n = 1$ es $4,36 \times 10^{-18} J$ o $27,2 eV$ y es frecuente llamar a esta cantidad *unidad atómica de energía* (ua), también se la conoce como *hartree* en honor al físico británico Douglas Rayner Hartree (1897 - 1958). El radio de Bohr, $a_0 = 5,292 \times 10^{-11} m$ se conoce como *unidad atómica de longitud*.

La energía total del electrón, tanto en el modelo de Bohr como en mecánica cuántica es

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi \epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2}$$

Esta es sólo la mitad de la energía potencial y cambiada de signo da el valor de la energía de ionización I para el electrón de número cuántico n . Por lo tanto la energía de ionización estará dada por

$$I = \frac{e^2}{8\pi \epsilon_0 a_0} \frac{Z^2}{n^2} = \frac{Z^2}{2n^2} \times 4,36 \times 10^{-18} J = \frac{Z^2}{2n^2} ua \quad (15 - 2)$$

Para aplicar la aproximación al campo central, simplemente se sustituye Z por Z_{efect} .

$$I = \frac{Z_{efect}^2}{2n^2} ua \quad (15 - 3)$$

Esta aproximación es utilizada en los llamados “métodos Hartree – Fock” para la resolución de ecuaciones de onda mediante funciones de onda monoeléctricas en un campo central.

15 – 3. El método de variación o método variacional

En Mecánica Cuántica hay un procedimiento muy poderoso que constituye la base de la mayoría de los cálculos efectuados sobre átomos y moléculas. Conocido como *método de variación*, no sólo permite efectuar cálculos confiables para átomos polielectrónicos (y moléculas) sino que también permite estudiar los enlaces químicos.

Este método consiste en buscar una *función de prueba* que tiene que depender de las mismas variables que la función de onda. Esta función de prueba tiene que obedecer las mismas condiciones de contorno que la función exacta.

Por ejemplo, para la partícula en una caja (Figura 15 – 1), las condiciones son que la función valga 0 en el exterior de la caja y en $x = 0$ y $x = L$. La función de onda toma la forma

$$\Psi_{n(x)} = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen} \frac{n\pi}{L}x \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (13 - 66)$$

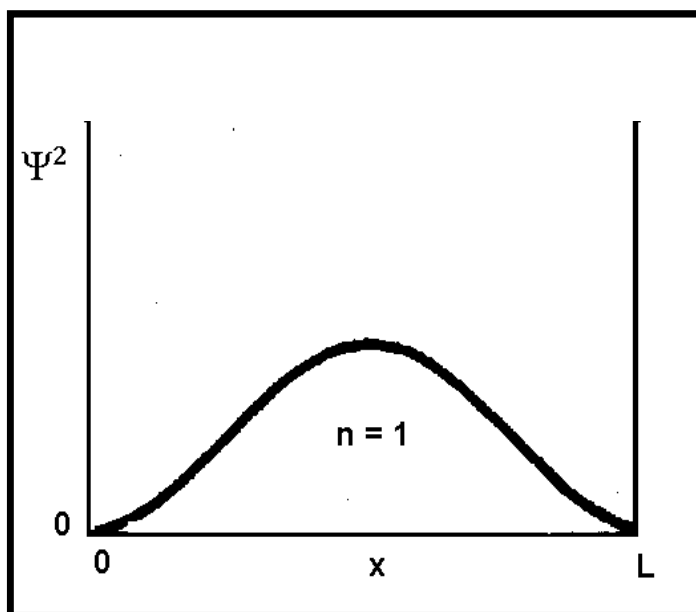


Figura 15 – 1. Representación de $\Psi^2 = f(x)$ con $n = 1$ para una partícula en una caja

Si se intenta utilizar como función de prueba la expresión

$$\varphi_{nx} = A(x + 6x + x^3)$$

se encuentra que, si bien φ_{nx} es cero para $x = 0$, es distinta de cero para $x = L$. Al no cumplir con las

condiciones impuestas al sistema cuya función de onda se conoce no puede utilizarse como función de prueba. En cambio la función

$$\varphi_{nx} = x(L-x)$$

cumple con valer cero tanto para $x = 0$ como para $x = L$. Utilizando esta función de prueba se formula la ecuación

$$\hat{H}\varphi = E\varphi$$

se multiplica ambos miembros por la compleja conjugada φ^*

$$\varphi^* \hat{H}\varphi = \varphi^* E_{aprox}\varphi = E_{aprox}\varphi\varphi^*$$

Integrando ambos miembros sobre el espacio completo

$$\int \varphi^* \hat{H}\varphi d\tau = E_{aprox} \int \varphi\varphi^* d\tau$$

y, por lo tanto

$$E_{aprox} = \frac{\int \varphi^* \hat{H}\varphi d\tau}{\int \varphi\varphi^* d\tau} \quad (15 - 4)$$

En el caso en que la función esté normalizada, el denominador de esta ecuación vale 1

Para calcular el valor medio de la energía procedemos de la siguiente manera:

Sabemos que el hamiltoniano para una partícula dentro de una caja unidimensional es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

Por lo tanto, para el numerador de la (15 - 4) escribimos

$$\begin{aligned} \int \varphi^* \hat{H}\varphi d\tau &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^L (xL-x^2) \frac{d^2}{dx^2} (xL-x^2) dx = -\frac{\hbar^2}{m} \int_0^L (x^2 - Lx) dx \\ &= \frac{\hbar^2 L^3}{6m} \end{aligned}$$

y para el denominador escribimos

$$\int \varphi \varphi^* d\tau = \int_0^L x^2(L-x)^2 dx = \frac{L^5}{30}$$

con lo que

$$\frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi \varphi^* d\tau} = \frac{5\hbar^2}{mL^2} = \frac{5h^2}{4\pi^2 mL^2}$$

y, si se compara con el que corresponde a la función exacta

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (13 - 63)$$

Se encuentra que

$$\frac{E_{approx}}{E_0} = \frac{10}{\pi^2} = 1,0132$$

Esto es, para el estado fundamental E_{approx} es 1,3 % mayor que el valor de E_0 calculado con la (13 - 66).

La utilidad del método de variación se asienta en el llamado *principio de variación* (también llamado *teorema variacional*)

Supongamos que E_0 es la más baja energía permitida del sistema, la energía del estado fundamental. Entonces si φ es la función de onda aproximada

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_0 \quad (15 - 5)$$

Este teorema nos dice que

La energía calculada a partir de cualquier función de prueba no puede ser inferior al valor verdadero de la energía basal del sistema.

Para demostrar el teorema variacional basta definir una integral

$$I = \int \varphi^* (\hat{H} - E_0) \varphi d\tau \quad (15 - 6)$$

y demostrar que esta integral es ≥ 0 .

$$I = \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau - E_0 \int \varphi^* \varphi d\tau = \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau - E_0$$

si la función está normalizada.

Si demostramos que $I \geq 0$ habremos demostrado la (15 – 5)

Hagamos ψ_i y E_i las funciones propias y los valores propios verdaderos de \hat{H} tal que,

$$\hat{H}\psi_i = E\psi_i \quad (15 - 7)$$

Como las funciones propias ψ_i forman un conjunto completo es posible desarrollar φ en términos de ψ_i (Nótese que esto implica que φ satisfaga las mismas condiciones límites que ψ_i)

$$\varphi = \sum_k a_k \psi_k \quad (15 - 8)$$

Sustituyendo en la (15 – 6) se obtiene

$$I = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* (\hat{H} - E_0) \sum_j a_j \psi_j d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j (\hat{H} - E_0) a_j \psi_j d\tau \quad (15 - 9)$$

Aplicando la (15 – 7) y suponiendo que es válido el intercambio entre la integración y las sumatorias infinitas, obtenemos

$$I = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j (E_j - E_0) \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \int \psi_k^* \psi_j d\tau \quad (15 - 10)$$

Haciendo uso de la ortogonalidad de las funciones propias

$$I = \int \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \delta_{kj} \quad (15 - 11)$$

Llevando a cabo la suma sobre j y recordando que el factor δ_{kj} de Kronecker anula todos los términos excepto aquel en el que $j = k$, se encuentra

$$I = \sum_k a_k^* a_k (E_k - E_0) = \sum_k |a_k|^2 (E_k - E_0) \quad (15 - 12)$$

Como por hipótesis E_0 es el valor propio más bajo tendremos que $E_k - E_0$ tiene que ser mayor o igual que cero. Como el valor absoluto de a_k , elevado al cuadrado es mayor o igual que cero, resulta que

$$I \geq 0$$

lo que implica que

$$I = \int \varphi^* (\hat{H} - E_0) \varphi d\tau = \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau - \int \varphi^* E_0 \varphi d\tau \geq 0 \quad (15 - 13)$$

o

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq \int \varphi^* E_0 \varphi d\tau \quad (15 - 14)$$

y

$$\frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \geq E_0 \quad (15 - 15)$$

Si se normaliza la función φ , el denominador de la (15 - 15) es 1 y se obtiene el resultado deseado

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_0$$

Este resultado tiene una importancia enorme ya que nos asegura que cualquiera sea la función de prueba aproximada que utilicemos el valor propio que obtenemos no se encuentra nunca por debajo del valor real, evitando pasar de diferencias positivas a diferencias negativas por el cambio de la función de prueba o adición de otras.

De este modo se puede lograr una mayor aproximación al valor exacto de la energía si se van agregando a la función de prueba otras funciones de prueba que actúan como términos adicionales. Con el agregado de nuevos términos se obtiene sucesivamente mejores aproximaciones al valor exacto.

15 - 3.1. Funciones variacionales lineales

Un tipo especial de función variacional ampliamente utilizado, especialmente en el estudio de las funciones de onda de moléculas, es la *función variacional lineal*, que es una combinación lineal de un conjunto de n funciones de prueba linealmente independientes $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$, que cumplen con las condiciones de contorno impuestas

$$\varphi = a_1 \Phi_1 + a_2 \Phi_2 + \dots + a_n \Phi_n = \sum_{i=1}^n a_i \Phi_i \quad (15 - 16)$$

donde φ es la función variacional de prueba y los coeficientes a_i son parámetros a determinar minimizando la integral variacional. Las funciones Φ_i deben, obviamente, satisfacer las condiciones límites del problema.

Para simplificar el tratamiento nos limitaremos a considerar que φ es real de modo que todos los coeficientes a_i y las funciones Φ_i son reales.

Al aplicar el teorema de las variaciones comentado en el párrafo anterior tenemos para la función variacional lineal real

$$\int \varphi^* \varphi d\tau = \int \sum_{j=1}^n a_j \Phi_j \sum_{k=1}^n a_k \Phi_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k \int \Phi_j \Phi_k d\tau \quad (15 - 17)$$

Definimos la integral de solapamiento S_{ik} como

$$S_{jk} \equiv \int \Phi_j^* \Phi_k d\tau \quad (15 - 18)$$

Con lo que la (15 - 16) se puede escribir

$$\int \varphi^* \varphi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} \quad (15 - 19)$$

La integral de solapamiento no es necesariamente igual a δ_{ik} ya que no hay ninguna razón para suponer que las funciones Φ_i y Φ_k sean mutuamente ortogonales, con lo que no son necesariamente funciones propias de ningún operador.

Para el numerador de la (15 - 15) tenemos

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \int \sum_{j=1}^n a_j \Phi_j \hat{H} \sum_{k=1}^n a_k \Phi_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k \int \Phi_j \hat{H} \Phi_k d\tau \quad (15 - 20)$$

Haciendo

$$\int \Phi_j^* \hat{H} \Phi_k d\tau = H_{jk}$$

se puede escribir

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k H_{jk} \quad (15 - 21)$$

La integral variacional W es

$$W \equiv \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk}} \quad (15 - 22)$$

a partir de la cual, podemos escribir

$$W \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k H_{jk} \quad (15 - 23)$$

Se debe minimizar W , de manera de aproximarnos tanto como sea posible a E_0 , ($W \geq E_0$). La integral variacional W es una función de las n variables independientes (a_1, a_2, \dots, a_n). Esto es

$$W = W(a_1, a_2, \dots, a_n) \quad (15 - 24)$$

Una condición necesaria para obtener un mínimo en W es que su derivada parcial con respecto a cada una de las variables sea nula

$$\frac{\partial W}{\partial a_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (15 - 25)$$

Derivando la (15 - 23) respecto a cada a_i se obtienen n ecuaciones:

$$\frac{\partial W}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} + W \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} = \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k H_{jk} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (15 - 26)$$

Ahora

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial a_i} (a_j a_k) \right] S_{jk} \\ &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left(a_k \frac{\partial a_j}{\partial a_i} + a_j \frac{\partial a_k}{\partial a_i} \right) S_{jk} \end{aligned} \quad (15 - 27)$$

Las a_j son variables independientes y, por lo tanto,

$$\frac{\partial a_j}{\partial a_i} = 0 \quad \text{si } j \neq i \quad \text{y} \quad \frac{\partial a_j}{\partial a_i} = 1 \quad \text{si } j = i \quad (15 - 28)$$

28)

Condiciones que pueden escribirse

$$\frac{\partial a_j}{\partial a_i} = \delta_{ij} \quad (15 - 29)$$

Entonces tenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_k \delta_{ij} S_{jk} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j \delta_{ik} S_{jk} \\ &= \sum_{k=1}^n a_k S_{jk} + \sum_{j=1}^n a_j S_{jk} \end{aligned} \quad (15 - 30)$$

como estamos tratando con funciones reales

$$S_{ji} = S_{ij}^* = S_{ij} \quad (15 - 31)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} &= \sum_{k=1}^n a_k S_{ik} + \sum_{j=1}^n a_j S_{ij} = \\ &= \sum_{k=1}^n a_k S_{ik} + \sum_{k=1}^n a_k S_{ik} \\ \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} &= 2 \sum_{k=1}^n a_k S_{ik} \end{aligned} \quad (15 - 32)$$

Siendo \hat{H} un operador hermítico y tanto las funciones como el hamiltoniano son reales, se verifica que

$$H_{ji} = H_{ij}^* = H_{ij} \quad (15 - 33)$$

Por lo tanto, se puede sustituir S_{jk} por H_{jk} con lo que obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k H_{jk} = 2 \sum_{k=1}^n a_k H_{ik} \quad (15 - 34)$$

Sustituyendo las ecuaciones (15 – 25), (15 – 32) y (15 – 34) en la (15 – 26)

$$2W \sum_{k=1}^n a_k S_{ik} = 2 \sum_{k=1}^n a_k H_{ik} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (15 - 35)$$

$$\sum_{k=1}^n [(H_{ik} - S_{ik}W)a_k] = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (15 - 36)$$

Se establecen así n ecuaciones lineales homogéneas simultáneas para las n incógnitas a_1, a_2, \dots, a_n .

Para encontrar la solución de un sistema de ecuaciones lineales homogéneas existen dos posibilidades: o considerar que todos los a_i son nulos (en cuyo caso la función variacional φ es nula) o que debe ser nulo el determinante de los coeficientes. En este último caso se plantea el determinante

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W & \dots & H_{1n} - S_{1n}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W & \dots & H_{2n} - S_{2n}W \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - S_{n1}W & H_{n2} - S_{n2}W & \dots & H_{nn} - S_{nn}W \end{vmatrix} = 0 \quad (15 - 37)$$

donde $H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$

$$S_{ij} = \int \Phi_i^* \Phi_j d\tau \quad (\text{integral de solapamiento})$$

$$W = \langle \Psi^* | H | \Psi \rangle \quad (\text{valor medio de la energía})$$

Recordemos que

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle = \int \Phi_i^* \hat{H} \Phi_j d\tau \quad \text{para } S_{ji} = 1$$

Al desarrollar el determinante se encuentra un polinomio de grado n en la incógnita W con n raíces (reales)

$$Pol(W)_n = 0$$

Agrupando las raíces en orden creciente

$$W_1 \leq W_2 \leq W_3 \leq \dots \leq W_n$$

Agrupando los estados del sistema en orden de energía creciente, tenemos

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots \leq E_{n-1} \leq E_n \leq E_{n+1} \leq \dots$$

Se puede probar¹ que

$$W_1 \geq E_0$$

$$W_2 \geq E_1$$

$$W_3 \geq E_2$$

...

$$W_n \geq E_{n-1}$$

A diferencia del ejemplo de la partícula en una caja en el que se encuentra la aproximación al estado fundamental, en este caso, mediante las funciones de prueba $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$, se encuentran energías aproximadas para los estados excitados.

El *método de variación lineal* proporciona un límite superior de la energía para los n primeros estados del sistema utilizando las raíces W_1, W_2, \dots, W_n , como aproximaciones. Si se quiere una mayor aproximación se toma mayor cantidad de funciones aproximadas. En este caso W_1 se aproxima más a E_0 , W_2 se acerca más a E_1 y así sucesivamente.

Problemas:

15.1. Sea $\phi = \exp(-\alpha x^2)$ una función de prueba no normalizada para un oscilador armónico unidimensional siendo las dimensiones de α : m^{-2} . (a) verifique que la función es de buen comportamiento y que cumple con las condiciones impuestas al oscilador armónico (b) Utilizando el método variacional establezca la energía mínima que corresponde para esta función.

Solución:

a) La función es de cuadrado integrable. Tiene valores finitos aún para $\pm \infty$. Siendo x una longitud α cumple con el requisito de hacer adimensionado el exponente de e .

b) La energía (aproximada) que corresponde a esta función de prueba viene dada por

$$E_{Aprox} = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$$

El operador hamiltoniano es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 2\pi^2 \nu^2 m x^2$$

¹ J.K.L. MacDonald, *Phys. Rev.* **43**, 830 (1933)

donde ν es la frecuencia de vibración del oscilador

$$\begin{aligned} \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau &= \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 2\pi^2 \nu^2 m x^2 \right) e^{-\alpha x^2} dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^\infty e^{-\alpha x^2} \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha x^2} dx + 2\pi^2 \nu^2 m \int_{-\infty}^\infty x^2 e^{-\alpha x^2} dx \end{aligned}$$

cuya resolución da

$$\begin{aligned} \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau &= \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{\pi}{8} \right)^{1/2} \alpha^{1/2} + \nu^2 m \left(\frac{\pi^5}{8} \right)^{1/2} \alpha^{-3/2} \\ \int \phi^* \phi d\tau &= \int_{-\infty}^\infty e^{-2\alpha x^2} dx = 2 \int_0^\infty e^{-2\alpha x^2} dx = \\ &= \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \alpha^{-1/2} \end{aligned}$$

Por lo tanto, la integral variacional es

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\hbar^2}{2m} \alpha + \frac{\pi^2}{2} \nu^2 m \frac{1}{\alpha}$$

Debemos encontrar el valor de α que haga mínimo el valor de la energía. Llamando W al cociente de las integrales, la condición para obtener el mínimo es que $dW/d\alpha = 0$. Esto es

$$\frac{\hbar^2}{2m} - \frac{\pi^2}{2} \nu_0^2 m \frac{1}{\alpha^2} = 0$$

o sea

$$\alpha^2 = \frac{\pi^2 \nu_0^2 m^2}{\hbar^2}$$

Donde hemos reemplazado ν por ν_0 — la frecuencia del estado fundamental — con lo que

$$\alpha = \pm \frac{\pi \nu_0 m}{\hbar}$$

La raíz negativa de α debe rechazarse ya que haría que la función de prueba no fuera de cuadrado integrable. Por lo tanto

$$\alpha = \frac{\pi \nu_0 m}{\hbar}$$

15.2. ¿Qué valor de la energía basal se obtiene para el oscilador armónico usando el valor de α encontrado en el ejercicio anterior?

Solución:

La energía vendrá dada por

$$E_0 = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \alpha + \frac{\pi^2}{2} \nu_0^2 m \frac{1}{\alpha}$$

Reemplazando α por $\frac{\pi \nu_0 m}{\hbar}$

$$E_0 = \frac{\hbar \pi \nu_0}{2} + \frac{\hbar \pi \nu_0}{2} = \hbar \pi \nu_0 = \frac{1}{2} h \nu_0$$

En este caso coincide el valor de la energía con el verdadero.

15.3. Una función de prueba normalizada se expresa en unidades atómicas como

$$\phi = \sqrt{\frac{(2\xi)^7}{4\pi 6!}} r^2 e^{-\xi r}$$

Al resolver la integral variacional se obtiene

$$W = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \frac{\xi^2}{10} - \frac{\xi}{3}$$

Complete el procedimiento variacional a fin de minimizar el valor de la energía

Solución:

Se trata de encontrar el valor que hace mínimo a $dW/d\xi$.

$$\frac{d}{d\xi} \left(\frac{\xi^2}{10} - \frac{\xi}{3} \right) = \frac{\xi}{5} - \frac{1}{3}$$

Igualando a cero

$$\frac{\xi_0}{5} - \frac{1}{3} = 0$$

Se encuentra

$$\xi_0 = \frac{5}{3}$$

Por lo tanto, la energía del estado fundamental E_0

$$E_0 = \frac{(5/3)^2}{10} - \frac{(5/3)}{3,162} = -0,2777 \text{ u.a}$$

15 – 4. Método de perturbación

Otro método que se ha empleado para tratar las energías de repulsión interelectrónicas es el *método de perturbación*. Este método fue inicialmente utilizado para encarar problemas de Mecánica Celeste. Es bien sabido que en la Mecánica newtoniana sólo es posible resolver con exactitud problemas de interacción entre dos cuerpos (por ejemplo, problemas de interacción entre la Tierra y el Sol o entre la Luna y la Tierra.). Pero no pueden despreciarse las fuerzas interplanetarias y considerar solamente la atracción que ejerce el Sol sobre los planetas ya que muchos fenómenos delicados están asociados con esas interacciones adicionales (en relación a esto, vale la pena recordar que Leverrier predijo la existencia de Neptuno sobre la base de las desviaciones orbitales de Júpiter y que tiempo después ese planeta fue descubierto por los astrónomos). De manera que, en el siglo XIX se tornó necesario considerar los problemas de interacción entre varios cuerpos, que carecen de solución exacta en la Mecánica Clásica. En Mecánica Celeste se encontró que los problemas de las perturbaciones pueden ser tratados mediante una aproximación basada sobre el hecho de que las fuerzas entre los planetas son mucho menores que la fuerza de atracción con el Sol. En este método, se parte de resolver el problema de dos cuerpos (lo que usualmente se llama *aproximación de orden cero*) y luego se toma en cuenta la perturbación producida por los demás cuerpos y se trata de encontrar las correcciones a esa solución (la llamada *aproximación de primer orden*). En otras palabras, el método de perturbación involucra considerar las fuerzas principales que actúan sobre un cuerpo, encontrar la solución rigurosa para la interacción de esas fuerzas y, entonces, tomar en cuenta las fuerzas “perturbadoras”.

De manera análoga, en el tratamiento mecánico – cuántico del movimiento de varios electrones en un átomo, es necesario considerar primero las fuerzas principales que actúan como, por ejemplo, la fuerza entre el núcleo y un electrón. En este caso, las fuerzas perturbadoras a tener en cuenta son las fuerzas de Coulomb de repulsión mutua entre los electrones. En el problema de un átomo sujeto a un campo externo, eléctrico o magnético cuya intensidad es pequeña en comparación con el campo eléctrico generado por el núcleo, se considera que la perturbación es la energía del electrón en el campo externo.

El método de perturbación fue el primer método aproximado utilizado en la Mecánica Ondulatoria y fue desarrollado por Schrödinger en su tercer trabajo publicado en la primavera de 1926. Aunque al estudiante le parezca complicado, el método mecánico-cuántico de perturbación es menos complicado que el utilizado en la Mecánica Celeste.

15 – 5. Método de perturbación para sistemas en estados estacionarios.

Supongamos que el sistema en estudio tiene un hamiltoniano \hat{H} independiente del tiempo cuya forma impide resolver la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}Y_n = E_n Y_n \quad (15 - 38)$$

de manera exacta mediante los métodos matemáticos disponibles y obtener las funciones propias y valores propios de los estados estacionarios enlazantes. Si el hamiltoniano \hat{H} es ligeramente diferente de otro hamiltoniano \hat{H}^0 de un sistema del cual se conoce la solución exacta

$$\hat{H}^0 Y_n^{(0)} = E_n^{(0)} Y_n^{(0)} \quad (15 - 39)$$

el método de perturbación da un resultado satisfactorio.

Un ejemplo, es el oscilador anarmónico unidimensional con el Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 + cx^3 + dx^4 \quad (15 - 40)$$

que está muy relacionado con el Hamiltoniano del oscilador armónico, dado por

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (13 - 33)$$

Si las constantes c y d en la Ecuación (15 – 40) tienen valores pequeños, puede considerarse que los términos cx^3 y dx^4 introducen pequeñas perturbaciones en el oscilador armónico transformándolo en un oscilador anarmónico y es de esperar que las funciones propias y los valores propios de este oscilador anarmónico sean muy parecidas a las del oscilador armónico.

Se acostumbra a llamar al sistema con hamiltoniano \hat{H}^0 *sistema sin perturbar*. El sistema con hamiltoniano \hat{H} es el *sistema perturbado*. La diferencia entre los dos hamiltonianos es la *perturbación*, \hat{H}' :

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 \quad (15 - 41)$$

de donde el hamiltoniano del sistema en estudio es

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (15 - 42)$$

(La prima no indica aquí diferenciación). Para el oscilador anarmónico con el Hamiltoniano (15 - 40) la perturbación con respecto al oscilador armónico es $\hat{H}' = cx^3 + dx^4$.

En la ecuación (15 - 39) $E_n^{(0)}$ y $Y_n^{(0)}$ son las denominadas *energía sin perturbar* y *función de onda sin perturbar* del estado n . Si el hamiltoniano \hat{H}^0 corresponde al oscilador armónico, dado por la Ecuación (1 - 33), entonces $E_n^{(0)}$ es igual a hn ($v + 1/2$) donde v es un número entero no negativo. (Se usa n en lugar de v por coherencia con la notación de la teoría de perturbaciones.) Nótese que el superíndice no se refiere al estado fundamental sino al estado no perturbado.

La teoría de perturbaciones puede aplicarse a cualquier estado. El subíndice n denota el estado que se quiere evaluar, y el superíndice (0) caracteriza al sistema sin perturbar.

El objetivo es relacionar las funciones propias y valores propios desconocidos del sistema perturbado con las funciones propias y valores propios conocidos del sistema sin perturbar. Para llevar a cabo esta tarea, se puede imaginar que la perturbación se aplica gradualmente, produciendo un cambio continuo desde el sistema sin perturbar al sistema perturbado. Matemáticamente, esto equivale a introducir un parámetro λ en el hamiltoniano, de modo que

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}' \quad (15 - 43)$$

Cuando λ es cero, se tiene el hamiltoniano del sistema sin perturbar. Conforme aumenta λ , la perturbación crece, y en $\lambda = 1$ la perturbación se ha "aplicado" totalmente. λ se introduce por conveniencia para relacionar las funciones propias perturbada y sin perturbar. Al final del tratamiento se elimina, haciendo $\lambda = 1$.

15 - 6. Método de perturbación para sistemas en estados estacionarios no degenerados.

Los tratamientos perturbativos de niveles de energía degenerados y no degenerados son diferentes. En esta sección examinaremos el efecto de una perturbación sobre un nivel no degenerado. Si algunos de los niveles de energía del sistema sin perturbar son degenerados y otros

son no degenerados, el tratamiento desarrollado en esta sección será aplicable solamente a los niveles no degenerados.

Sea $Y_n^{(0)}$ la función de onda de un nivel determinado no degenerado sin perturbar con energía $E_n^{(0)}$. Sea Y_n la función de onda perturbada en la que se convierte $Y_n^{(0)}$ cuando se aplica la perturbación. De acuerdo con las ecuaciones (15 – 38) y (15 – 43), la ecuación de Schrödinger para el estado perturbado es

$$\hat{H} Y_n = (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') Y_n = E_n Y_n \quad (15 - 44)$$

Puesto que el Hamiltoniano en esta ecuación depende del parámetro λ , tanto las funciones propias Y_n como los valores propios E_n dependen también de λ :

$$Y_n = Y_n(\lambda, q) \quad \text{y} \quad E_n = E_n(\lambda)$$

donde q denota las coordenadas del sistema. Desarrollando Y_n y E_n como serie de Taylor de potencias de λ :

$$Y_n = Y_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial Y_n}{\partial \lambda}|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 Y_n}{\partial \lambda^2}|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2} + \dots \quad (15 - 45)$$

$$E_n = E_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial E_n}{\partial \lambda}|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2}|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2} + \dots \quad (15 - 46)$$

Por hipótesis, cuando λ tiende a cero, Y_n tiende a $Y_n^{(0)}$ y E_n tiende a $E_n^{(0)}$:

$$Y_n|_{\lambda=0} = Y_n^{(0)} \quad \text{y} \quad E_n|_{\lambda=0} = E_n^{(0)} \quad (15 - 47)$$

Las Ecuaciones (15 – 45) y (15 – 46) se transforman en

$$Y_n = Y_n^{(0)} + \lambda Y_n^{(1)} + \lambda^2 Y_n^{(2)} + \dots + \lambda^k Y_n^{(k)} + \dots \quad (15 - 48)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots \quad (15 - 49)$$

$Y_n^{(k)}$ y $E_n^{(k)}$ se llaman *correcciones de orden k* de la función de onda y de la energía, donde $k = 1, 2, 3, \dots$ Supondremos que las series (15 – 48) y (15 – 49) convergen para $\lambda = 1$, y cabe esperar que, para una perturbación pequeña, sea suficiente con tomar los primeros términos de estas series para obtener una buena aproximación a la energía y a la función de onda exactas.

Tomaremos $\mathbf{Y}_n^{(0)}$ de manera que esté normalizada: $\langle \mathbf{Y}_n^{(0)} | \mathbf{E}_n^{(0)} \rangle = 1$ En lugar de la condición de normalización, a la función \mathbf{Y}_n le impondremos que satisfaga

$$\langle \mathbf{Y}_n^{(0)} | \mathbf{Y}_n \rangle = 1 \quad (15 - 50)$$

Si \mathbf{Y}_n no cumple esta condición, entonces, multiplicándola por la constante $1/\langle \mathbf{Y}_n^{(0)} | \mathbf{Y}_n \rangle$ obtenemos una función de onda perturbada que sí la cumple. La condición $\langle \mathbf{Y}_n^{(0)} | \mathbf{Y}_n \rangle = 1$ denominada *normalización intermedia*, simplifica el desarrollo. Dado que la multiplicación de \mathbf{Y}_n por una constante no cambia la expresión de la ecuación de Schrödinger, $\hat{H}\mathbf{Y}_n = E_n\mathbf{Y}_n$, la utilización de la normalización intermedia no afecta a los resultados para las correcciones de la energía. Si se desea, al final del cálculo se puede multiplicar la función \mathbf{Y}_n , sujeta a la normalización intermedia, por una constante para normalizarla en el sentido usual.

Sustituyendo la Ecuación (15 - 48) en $\mathbf{1} = \langle \mathbf{Y}_n^{(0)} | \mathbf{Y}_n \rangle$ [Ecuación (15 - 50)], obtenemos

$$\mathbf{1} = \lambda^0 \langle \mathbf{Y}_n^{(0)} | \mathbf{Y}_n \rangle + \lambda^1 \langle \mathbf{Y}_n^{(0)} | \mathbf{Y}_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \mathbf{Y}_n^{(0)} | \mathbf{Y}_n^{(2)} \rangle + \dots$$

(Como $\lambda^0 = 1$, omitiremos expresarlo en las ecuaciones posteriores).

Puesto que esta ecuación es válida para todos los valores de λ comprendidos entre 0 y 1, los coeficientes de potencias similares de λ a cada lado de la ecuación deben ser iguales. Igualando los coeficientes de λ^0 , obtenemos $\mathbf{1} = \langle \mathbf{Y}_n^{(0)} | \mathbf{Y}_n \rangle$, que se cumple al estar $\mathbf{Y}_n^{(0)}$ normalizada. Igualando los coeficientes de λ^1 , de λ^2 , y así sucesivamente, obtenemos

$$\langle \mathbf{Y}_n^{(0)} | \mathbf{Y}_n^{(1)} \rangle = \mathbf{0}; \quad \langle \mathbf{Y}_n^{(0)} | \mathbf{Y}_n^{(2)} \rangle = \mathbf{0}; \quad \text{etc.} \quad (15 - 51)$$

Nótese que cuando se utiliza la normalización intermedia, las correcciones de la función de onda son ortogonales a $\mathbf{Y}_n^{(0)}$.

Sustituyendo las Ecuaciones (15 - 48) y (15 - 49) en la ecuación de Schrödinger (15 - 44), obtenemos

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^0 - \lambda \hat{H}') (\mathbf{Y}_n^{(0)} + \lambda \mathbf{Y}_n^{(1)} + \lambda^2 \mathbf{Y}_n^{(2)} + \dots) = \\ & = (\mathbf{E}_n^{(0)} + \lambda \mathbf{E}_n^{(1)} + \lambda^2 \mathbf{E}_n^{(2)} + \dots) (\mathbf{Y}_n^{(0)} + \lambda \mathbf{Y}_n^{(1)} + \lambda^2 \mathbf{Y}_n^{(2)} + \dots) \end{aligned}$$

y, agrupando los términos con potencias similares de λ , queda

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 \mathbf{Y}_n^{(0)} + \lambda (\hat{H}' \mathbf{Y}_n^{(0)} + \hat{H}^0 \mathbf{Y}_n^{(1)}) + \lambda^2 (\hat{H}^0 \mathbf{Y}_n^{(2)} + \hat{H}' \mathbf{Y}_n^{(1)}) + \dots = \\ = E_n^{(0)} \mathbf{Y}_n^{(0)} + \lambda (E_n^{(1)} \mathbf{Y}_n^{(0)} + E_n^{(0)} \mathbf{Y}_n^{(1)}) + \lambda^2 (E_n^{(2)} \mathbf{Y}_n^{(0)} + E_n^{(1)} \mathbf{Y}_n^{(1)} + E_n^{(0)} \mathbf{Y}_n^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (15 - 52)$$

Asumiendo que las series convergen adecuadamente, para que las series que están a ambos lados de la Ecuación (15 - 52) sean iguales para todos los valores de λ , se debe cumplir que los coeficientes de potencias similares de λ en ambas series sean iguales.

Igualando los coeficientes de los términos λ^0 , obtenemos $\hat{H}^0 \mathbf{Y}_n^{(0)} = E_n^{(0)} \mathbf{Y}_n^{(0)}$ que es la ecuación de Schrödinger para el sistema sin perturbar (15 - 32), y que no aporta ninguna información nueva.

Igualando los coeficientes de los términos λ^1 , resultan

$$\begin{aligned} \hat{H}' \mathbf{Y}_n^{(0)} + \hat{H}^0 \mathbf{Y}_n^{(1)} &= E_n^{(1)} \mathbf{Y}_n^{(0)} + E_n^{(0)} \mathbf{Y}_n^{(1)} \\ \hat{H}^0 \mathbf{Y}_n^{(1)} + E_n^{(0)} \mathbf{Y}_n^{(1)} &= E_n^{(1)} \mathbf{Y}_n^{(0)} - \hat{H}' \mathbf{Y}_n^{(0)} \end{aligned} \quad (15 - 53)$$

Para determinar $E_n^{(1)}$ multiplicamos la Ecuación (15 - 53) por $\mathbf{Y}_m^{(0)*}$ e integrando en todo el espacio se obtiene, expresando en la notación bracket

$$\langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \hat{H}^0 | \mathbf{Y}_n^{(1)} \rangle - E_n^{(0)} \langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \mathbf{Y}_n^{(1)} \rangle = E_n^{(1)} \langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \mathbf{Y}_n^{(0)} \rangle - \langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \hat{H}' | \mathbf{Y}_n^{(0)} \rangle \quad (15 - 54)$$

Como el hamiltoniano \hat{H}^0 , es un operador hermítico, el primer término del primer miembro de la Ecuación (15 - 54) queda:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \hat{H}^0 | \mathbf{Y}_n^{(1)} \rangle &= \langle \mathbf{Y}_n^{(1)} | \hat{H}^0 | \mathbf{Y}_m^{(0)*} \rangle = \\ &= \langle \mathbf{Y}_n^{(1)} | E_m^{(0)} \mathbf{Y}_m^{(0)*} \rangle = \\ &= E_m^{(0)*} \langle \mathbf{Y}_n^{(1)} | \mathbf{Y}_m^{(0)*} \rangle = \\ &= E_m^{(0)} \langle \mathbf{Y}_n^{(1)} | \mathbf{Y}_m^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (15 - 55)$$

donde hemos usado la ecuación de Schrödinger sin perturbar $\hat{H}^0 \mathbf{Y}_n^{(0)} = E_n^{(0)} \mathbf{Y}_n^{(0)}$, y el hecho de que la energía $E_m^{(0)}$ es real. Sustituyendo la Ecuación (15 - 55) en la (15 - 54), y usando la condición de ortonormalidad $\langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \mathbf{Y}_n^{(0)} \rangle = \delta_{mm}$ para las funciones no perturbadas,

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \mathbf{Y}_n^{(1)} \rangle = E_n^{(1)} \delta_{mm} - \langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \hat{H}' | \mathbf{Y}_n^{(0)} \rangle \quad (15 - 56)$$

Si $m = n$, el primer miembro de esta ecuación se anula y

$$E_n^{(1)} = \langle Y_n^{(0)} | \hat{H}' | Y_n^{(0)} \rangle = \int Y_n^{(0)*} \hat{H}' Y_n^{(0)} d\tau \quad (15 - 57)$$

De esta manera, la corrección de primer orden de la energía se obtiene promediando la perturbación H' sobre las correspondientes funciones de onda sin perturbar. Haciendo $\lambda = 1$ en la Ecuación (15 - 49)

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \int Y_n^{(0)*} \hat{H}' Y_n^{(0)} d\tau$$

Problema:

15.4. Tomando al oscilador armónico como sistema no perturbado, obtenga la energía del estado fundamental de un oscilador anarmónico cuyo hamiltoniano es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 + cx^3 + dx^4$$

Solución:

De acuerdo con la ecuación (15 - 42), el hamiltoniano de la perturbación, \hat{H}' es

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = cx^3 + dx^4$$

y la corrección de primer orden de la energía para el estado con número cuántico ν viene dada, de acuerdo con la Ecuación (15 - 57),

$$E_\nu^{(1)} = \langle Y_\nu^{(0)} | cx^3 + dx^4 | Y_\nu^{(0)} \rangle$$

Expresión en la que $Y_\nu^{(0)}$ es la función de onda para el oscilador armónico en el estado ν . Para el estado fundamental, $\nu = 0$. En el Problema 15 - 11 de la Sección 13 - 22, hemos visto que, para el estado fundamental del oscilador armónico, la función de onda puede escribirse

$$Y_0^{(0)}(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha x^2 / 2} \quad (15 - 58)$$

Por lo tanto

$$E_0^{(1)} = \langle Y_0^{(0)} | cx^3 + dx^4 | Y_0^{(0)} \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} (cx^3 + dx^4) dx$$

De la Tabla de integrales encontramos que la integral de la función impar

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2/2} cx^3 dx = 0$$

Por lo tanto,

$$E_0^{(1)} = d \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^4 dx = 2d \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^4 dx$$

De la Tabla de integrales encontramos que

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-bx^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{2^{n+1}} \left(\frac{\pi}{b^{2n+1}} \right)^{1/2}$$

con $b > 0, n = 1, 2, 3, \dots$ Siendo $n = 2$ y $b = \alpha$

$$E_0^{(1)} = \frac{3d}{4\alpha^2}$$

como $\alpha \equiv 2\pi\nu \frac{m}{\hbar}$ (Sección 1 – 22)

$$E_0^{(1)} = \frac{3d\hbar^2}{16\pi^2\nu^2 m^2}$$

Para encontrar la corrección de primer orden para la función de onda, se considera que en la Ecuación (15 – 56) $m \neq n$ por lo que $\delta_{mn} = 0$ y

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle Y_m^{(0)} | Y_n^{(1)} \rangle = - \langle Y_m^{(0)} | \hat{H}' | Y_n^{(0)} \rangle \quad m \neq n \quad (15 - 59)$$

Desarrollando $Y_n^{(1)}$ en términos de un conjunto ortonormal completo formado por las funciones propias sin perturbar $Y_m^{(0)}$ del operador hermítico \hat{H}^0

$$Y_n^{(1)} = \sum_m a_m Y_m^{(0)} \quad \text{donde} \quad a_m = \langle Y_m^{(0)} | Y_n^{(1)} \rangle \quad (15 - 60)$$

Reemplazando este valor de a_m en la (15 – 59)

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})a_m = -\langle Y_m^{(0)} | \hat{H}' | Y_n^{(0)} \rangle \quad (m \neq n)$$

Como para nuestro desarrollo el estado $E_n^{(0)}$ no está degenerado y $m \neq n$

$$a_m = \frac{\langle Y_m^{(0)} | \hat{H}' | Y_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad m \neq n \quad (15 - 61)$$

Todos los coeficientes a_m del desarrollo de $Y_n^{(1)}$ dado por la (15 - 60) se calculan mediante la (15 - 61) salvo el coeficiente a_n correspondiente a $Y_n^{(0)}$.

La segunda de las ecuaciones (15 - 60) nos dice que

$$a_n = \langle Y_n^{(0)} | Y_n^{(1)} \rangle$$

La elección de la condición de normalización intermedia para Y_n hace que $\langle Y_n^{(0)} | Y_n^{(1)} \rangle = 0$. Por lo tanto

$$a_n = \langle Y_n^{(0)} | Y_n^{(1)} \rangle = 0$$

de modo que, mediante las ecuaciones (3 - 60) y (15 - 61) se obtiene, para la corrección de primer orden de la función de onda

$$Y_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle Y_m^{(0)} | \hat{H}' | Y_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} Y_m^{(0)} \quad (15 - 62)$$

El símbolo $\sum_{m \neq n}$ indica que la suma se extiende sobre todos los estados sin perturbar excepto el estado n .

Haciendo $\lambda = 1$ en la ecuación (15 - 48) y usando solamente la corrección de primer orden de la función de onda, se obtiene como aproximación a la función de onda perturbada

$$Y_n \approx Y_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle Y_m^{(0)} | \hat{H}' | Y_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} Y_m^{(0)} \quad (15 - 63)$$

Para las correcciones de segundo orden de la energía, véase **Levine, I. Química Cuántica**. Cap. 9. Las correcciones de segundo orden de la función de onda están bien tratadas en **Kemble, E. C. The Fundamental Principles of Quantum Mechanics**. Dover Pub. New York. 1958.

15 – 7. La energía del átomo de helio en su estado fundamental.

Mediante el método de perturbación se puede encontrar el valor aproximado de la energía del átomo de helio en su estado fundamental

La energía potencial de un sistema formado por dos electrones y un núcleo atómico cuya carga es Ze es

$$V = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (15 - 64)$$

donde r_1 y r_2 representan las distancias de los electrones 1 y 2 al núcleo atómico y r_{12} representa la distancia entre los dos electrones. Como la masa del núcleo es considerablemente mayor que la de un electrón, sus oscilaciones debidas al movimiento de los electrones es prácticamente imperceptible y, por lo tanto, se puede hacer una aproximación, que no implica un error importante, al suponer que el núcleo no modifica su posición. Sobre esta base, la ecuación de Schrödinger para ese sistema puede escribirse

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z_2^2} \right) + \left(-\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \Psi = E\Psi \quad (15 - 65)$$

Siendo μ la masa reducida del sistema.

Si se omite el término e^2/r_{12} , la ecuación se puede resolver con exactitud. Por consiguiente conviene elegir como hamiltoniano de la función perturbadora.

$$\hat{H}' = \frac{e^2}{r_{12}} \quad (15 - 66)$$

La función de onda resultante de eliminar la función perturbadora, será la función no perturbada y se la puede separar en dos ecuaciones mediante una sustitución apropiada

$$\Psi^0(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \varphi_1^0(x_1, y_1, z_1) \varphi_2^0(x_2, y_2, z_2) \quad (15 - 67)$$

y, como al separarlas los electrones se comportan como si entre ellos no hubiera interacción neta

$$E^0 = E_1^0 + E_2^0 \quad (15 - 68)$$

La ecuación de Schrödinger para la función φ_1^0 es

$$\frac{\partial^2\varphi_1^0}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\varphi_1^0}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2\varphi_1^0}{\partial z_1^2} + \frac{8\pi^2\mu}{\hbar^2} \left(E_1^0 + \frac{Ze^2}{r_1} \right) \varphi_1^0 = 0 \quad (15 - 69)$$

Para la función ϕ_2^0 , la ecuación de Schrödinger se obtiene reemplazando los subíndices 1 por subíndices 2.

Estas ecuaciones son análogas a las del átomo de hidrógeno y se resuelven de la misma manera como se ha desarrollado en el Capítulo II, con soluciones $\Psi_{n\ell m} = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ y energías $-Z^2 E_h/n^2$, en la que E_h es la energía del estado basal del átomo de hidrógeno (hartree) igual a 13,59 e.V.

De este modo, la función de onda no perturbada de un átomo con dos electrones en el nivel de energía más bajo de energía es

$$\begin{aligned}\Psi_{100,100}^0 &= \Psi_{100}(r_1, \theta_1, \phi_1)\Psi_{100}(r_2, \theta_2, \phi_2) \\ &= \phi_{1s}(r_1, \theta_1, \phi_1)\phi_{1s}(r_2, \theta_2, \phi_2)\end{aligned}\quad (15 - 70)$$

En esta ecuación, r_1, θ_1 y ϕ_1 y r_2, θ_2 y ϕ_2 son las coordenadas polares de los dos electrones con el núcleo en el origen. El valor correspondiente de energía es

$$E_{100,100}^0 = E_1^0 + E_2^0 = -2Z^2 E_h \quad (15 - 71)$$

La energía E' correspondiente a la perturbación de primer orden se obtiene a partir del hamiltoniano de la función perturbadora \hat{H}' aplicado a la función no perturbada Ψ^0 mediante la ecuación que da el valor medio de esa energía

$$E^{0'} = \int \Psi^{0*} \hat{H}' \Psi^0 d\tau$$

Como la función Ψ^0 es real

$$E^{0'} = \int \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_{100,100}^{02} d\tau \quad (15 - 72)$$

De la tabla de la Figura 2 – 4 encontramos que para el átomo de hidrógeno

$$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-r/a_0} = \Psi_{1s} \quad (15 - 73)$$

y para un átomo de número atómico Z

$$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0} = \phi_{1s} \quad (15 - 74)$$

Por lo tanto, reemplazando en la (15 – 70)

$$\begin{aligned}\Psi_{100,100} &= \varphi_{1s}(r_1, \theta_1, \phi_1) \varphi_{1s}(r_2, \theta_2, \phi_2) \\ &= \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Zr_1}{a_0}} e^{-\frac{Zr_2}{a_0}}\end{aligned}\quad (15 - 75)$$

El volumen elemental $d\tau$ es

$$d\tau = r_1^2 \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1 dr_1 \cdot r_2^2 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2 dr_2 \quad (15 - 76)$$

Haciendo

$$\rho_1 = \frac{2Zr_1}{a_0} \quad ; \quad \rho_2 = \frac{2Zr_2}{a_0} \quad ; \quad \rho_{12} = \frac{2Zr_{12}}{a_0}$$

e introduciendo los valores en la integral (15 - 73)

$$E^{0'} = \frac{Ze^2}{2^5 \pi^2 a_0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{e^{-\rho_1 - \rho_2}}{\rho_{12}} \rho_1^2 \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1 d\rho_1 \rho_2^2 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2 d\rho_2 \quad (15 - 77)$$

El valor de esta integral se obtiene sobre la base de considerar que la energía corresponde a la interacción electrostática de dos distribuciones de carga eléctrica con simetría esférica cuyas funciones de densidad son $e^{-\rho_1}$ y $e^{-\rho_2}$. En el Apéndice A se demuestra que

$$E^{0'} = \frac{5}{4} ZE_h \quad (15 - 78)$$

De modo que el cálculo para la energía total del átomo de He en el estado fundamental da

$$E = -\left(2Z^2 - \frac{5}{4}Z\right)E_h \quad (15 - 79)$$

Este tratamiento no sólo se puede aplicar al He, sino también a iones como Li^+ , Be^{2+} , etc. con $Z = 2, 3, 4$, etc., en los que hay sólo dos electrones.

En la tabla de la Figura 15 - 2 se dan los valores experimentales E_{exp} de He, Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} , C^{4+} (los cuatro últimos obtenidos a partir de las respectivas energías de ionización), las energías no perturbadas E^0 , la energía total calculada mediante la teoría de perturbación de primer orden, $E^0 + E^{0'}$, la diferencia $\Delta^0 = E_{exp} - E^0$, la diferencia $\Delta' = E_{exp} - E^0 - E^{0'}$ y la relación $-\Delta^0 / \Delta'$.

Se observa que el valor absoluto del error Δ' permanece prácticamente constante con el aumento de carga nuclear, por lo que el porcentaje de error disminuye ya que la energía aumenta con el aumento de Z . Esto es coherente con que el aumento de la carga nuclear genera una atracción mayor de los núcleos que la repulsión entre los electrones.

	$-E_{exp}$	$-E^0$	$-E^0 - E'$	Δ^0	Δ'	$-\Delta'/\Delta^0$
He	78,62	108,24	74,42	29,62	-4,20	0,142
Li ⁺	197,14	243,54	192,80	46,40	-4,34	0,094
Be ²⁺	369,96	432,96	365,31	63,00	-4,65	0,074
B ³⁺	596,40	676,50	591,94	80,10	-4,50	0,050
C ⁴⁺	876,20	974,16	872,69	97,96	-3,50	0,036

Figura 15 – 2. Valores calculados y observados (en e.V.) para el helio e iones helinoides.

15 – 8. Números cuánticos de spin

La espectrografía atómica ha suministrado la evidencia de que muchas líneas espectrales, en realidad, están formadas por dos líneas separadas, aunque muy próximas entre sí. Esto se conoce como *estructura fina*. Así, el color amarillo que le confiere el sodio a la llama corresponde a una radiación electromagnética que inicialmente se creyó que tenía una sola longitud de onda, (cuya línea en el espectro es llamada *línea D*) pero que el desarrollo de instrumental más preciso permitió establecer que se trata de dos líneas muy próximas cuyas longitudes de onda son 5896 Å y 5890 Å

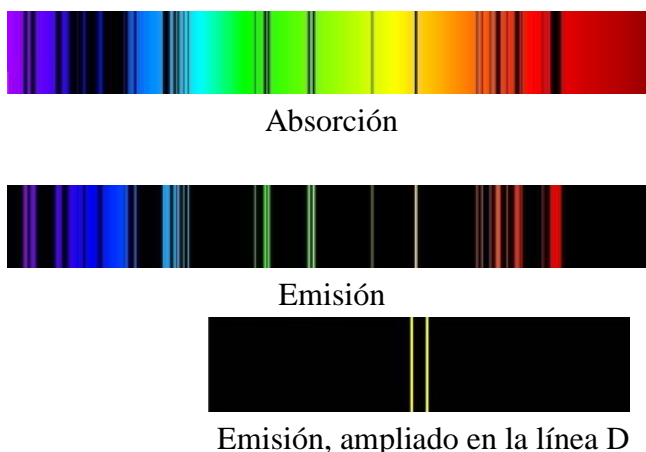


Figura 15 – 3.- Espectros de absorción y de emisión del sodio.

Además del fenómeno de la *estructura fina*, los espectros de los átomos presentan características adicionales cuando se interpone un campo magnético.

Si se colocan átomos de hidrógeno en un campo magnético de densidad del flujo B , la energía potencial magnética de cada átomo estará dada por

$$V_m = m_\ell \frac{e\hbar}{2m} B \quad (15 - 80)$$

El número cuántico m_ℓ puede tomar $2\ell + 1$ valores, de modo que cuando el átomo se encuentra en un campo magnético su estado cuántico se desdobra en $2\ell + 1$ estados cuyas energías difieren en

$(e\hbar/2m)B$. Como, de acuerdo con la regla de selección, las variaciones de m_ℓ están limitadas a $\Delta m_\ell = 0, \pm 1$, una línea espectral dada que se produzca en la transición entre dos estados de diferente ℓ , se escinde en solamente tres componentes. Esto se conoce como *Efecto Zeeman normal*. Esas componentes tienen frecuencias

$$\nu_1 = \nu_0 - \frac{e\hbar}{2m} \frac{B}{h} = \nu_0 - \frac{e}{4\pi m} B$$

$$\nu_1 = \nu_0$$

$$\nu_1 = \nu_0 + \frac{e\hbar}{2m} \frac{B}{h} = \nu_0 + \frac{e}{4\pi m} B$$

En muchos casos, en vez de aparecer en el espectro tres componentes, suelen aparecer, debido al desdoblamiento, cuatro, seis o siete líneas. Esto se conoce como *efecto Zeeman anómalo*.

En un intento para explicar la estructura fina de las líneas espectrales y el efecto Zeeman anómalo, en 1925, George Eugene Uhlenbeck y Samuel Abraham Goudsmit propusieron que el electrón posee un momento angular intrínseco que es independiente del momento angular orbital que tiene debido a su movimiento respecto del núcleo. Asociado a ese momento angular intrínseco, el electrón posee un momento magnético que se evidencia cuando el átomo se encuentra en un campo magnético. Uhlenbeck y Goudsmit supusieron que el electrón se comporta como una esfera cargada girando sobre su propio eje, lo que generaría un momento magnético μ_s adicional al correspondiente al giro del electrón alrededor del núcleo. De allí el nombre de *spin* asignado a ese efecto. El desarrollo de la Mecánica Cuántica producido a partir de 1926, desvirtuó completamente esa visión mecánico-clásica del comportamiento del electrón. Si el Principio de incertidumbre impide conocer con exactitud la posición de un electrón en movimiento, menos se podría establecer la posición del eje del electrón respecto de un campo externo y el sentido de giro alrededor de ese eje. El momento angular intrínseco del electrón (y de otras entidades) es real, pero no existe un modelo de la Física Clásica que pueda representar su origen de manera aceptable.

En 1928, Paul Adrien Maurice Dirac (1902 – 1984) desarrolló una forma relativista de mecánica cuántica que condujo a la conclusión de que para un electrón hay dos componentes posibles de momento angular de espín. El vector de momento angular de espín S es exactamente análogo al momento angular orbital L y está cuantizado de manera similar. La magnitud del vector S es

$$|S| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (15 - 81)$$

donde el número cuántico s solo puede tener el valor $+1/2$. La componente S_z del momento angular de espín a lo largo del eje z está cuantizado de manera similar a L_z

$$S_z = m_s \frac{h}{2\pi} \quad (15 - 82)$$

pero el *número cuántico de espín* m_s , sólo puede tener los valores $+1/2$ y $-1/2$.

De esta manera, el espín del electrón es un cuarto grado de libertad que tiene esa partícula. En el mundo microscópico, además de las coordenadas x , y , z , hay que indicar también el espín ya que las funciones de onda dependen de las coordenadas espaciales, del espín y del tiempo.

Todas las partículas atómicas y subatómicas tienen un cierto número de espín que puede ser entero (0, 1, 2, ...) o fraccionario. Aquellas partículas que tienen número cuántico de espín entero se llaman *bosones* (pues obedecen a la estadística de Bose - Einstein) y las que tienen número de espín fraccionario se llaman *fermiones* (pues responden a la estadística de Fermi - Dirac).

15 – 9. El principio de exclusión de Pauli

Sólo se ha obtenido una solución exacta de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno: un sólo electrón moviéndose en el campo generado por una carga positiva. En el caso de los átomos polielectrónicos los distintos métodos aproximados tienen que tomar en cuenta los cuatro números cuánticos del electrón n , ℓ , m_ℓ y m_s . Una regla importante gobierna los números cuánticos permitidos a los electrones de un átomo. Esta regla es el llamado *principio de exclusión* enunciado por Wolfgang Pauli en forma restringida en 1924 y luego en forma más general, lo que le confiere el carácter de *postulado* de la mecánica cuántica.

El enunciado más restringido del principio de exclusión establece que

“En un átomo no pueden existir dos electrones con el mismo estado cuántico”

En el tratamiento de la estructura electrónica por la aproximación del campo central, cada electrón es asignado a un orbital especificado por sus cuatro números cuánticos. De acuerdo con el principio de exclusión, dos electrones en el mismo átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos.



W. Pauli (1900 – 1958)

Consideremos dos electrones A y B en un átomo. Cada electrón puede ser indicado por un grupo de tres coordenadas espaciales (x , y , z) y una coordenada de espín la cual puede tener valores $+1/2$ y $-1/2$. Supongamos que se intercambian las coordenadas espaciales y de espín de ambos electrones. Si bien los electrones son indistinguibles, cuando se produce un intercambio de esta índole podría ocurrir alguna de estas dos cosas:

- a) La función de onda Ψ del sistema sigue siendo la misma ($\Psi \rightarrow \Psi$)

b) La función de onda Ψ del sistema cambia de signo ($\Psi \rightarrow -\Psi$)

En el primer caso, se dice que la función Ψ es *simétrica* para el intercambio. En el segundo caso, la función Ψ es *antisimétrica* para el intercambio

La función de onda total para un electrón puede escribirse como el producto de dos funciones: una dependiente del espín (σ) y la otra de las coordenadas (ϕ).

$$\Psi = \phi(x, y, z)\sigma$$

El enunciado del Principio de exclusión de Pauli (independiente de la aproximación al campo central y válido para fermiones en general) es el siguiente

Una función de onda para un sistema de electrones ha de ser antisimétrica para el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de todo par de electrones.

Si sólo hay intercambio de coordenadas

$$\phi \rightarrow -\phi, \sigma \rightarrow \sigma$$

Si sólo hay intercambio de espín

$$\phi \rightarrow \phi, \sigma \rightarrow -\sigma$$

De modo que siempre se cumpla

$$\Psi \rightarrow -\Psi$$

Dicho de otra manera: dos electrones con el mismo espín² tienen probabilidad nula de encontrarse en el mismo punto del espacio tridimensional

El enunciado restringido de Pauli (en términos de números cuánticos) es un caso especial del caso general. Imaginemos dos electrones (1) y (2) en estados especificados por $n_1, \ell_1, m_{\ell 1}$ y m_{s1} y $n_2, \ell_2, m_{\ell 2}$ y m_{s2} . Una función antisimétrica sería

$$\Psi = \Psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell 1}, m_{s1}}(1)\Psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell 2}, m_{s2}}(2) - \Psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell 1}, m_{s1}}(2)\Psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell 2}, m_{s2}}(1)$$

Si se intercambian (1) y (2), es necesario que $\Psi \rightarrow -\Psi$. Supongamos, sin embargo, que los cuatro números cuánticos fueran los mismos para los dos electrones. Entonces $\Psi = 0$, esto es, no puede existir tal estado.

Pauli también demostró que, de acuerdo con la teoría relativista del campo cuántico, las funciones de onda que describen el comportamiento de fermiones son antisimétricas; mientras que las funciones de onda de bosones son simétricas. Sobre esta base, el Principio de exclusión se puede generalizar:

² Por "el mismo" espín, se entiende el mismo valor de m_s . El principio de exclusión de Pauli "obliga" a los electrones con el mismo espín a permanecer separados uno del otro; por ello se habla a menudo de una *repulsión de Pauli* entre los electrones. Esta "repulsión" no es una fuerza física real, sino un reflejo del hecho de que las funciones de onda electrónicas deben ser antisimétricas con respecto al intercambio.

Una función de onda para un sistema de fermiones idénticos ha de ser antisimétrica para el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de todo par de ellos.

El requisito de simetría o antisimetría de la funciones de onda también se aplica a los sistemas que contienen dos o más partículas compuestas idénticas. Así, por ejemplo, una molécula de $^{16}\text{O}_2$ tiene 8 protones y 8 neutrones en cada núcleo. Tanto el protón como el neutrón son fermiones con espín $1/2$. Por lo tanto, el intercambio de dos núcleos de ^{16}O supone el intercambio de 16 fermiones, y lleva consigo la multiplicación de la función de onda molecular por $(-1)^{16} = 1$. De manera que la función de onda del oxígeno molecular $^{16}\text{O}_2$ debe ser simétrica con respecto al intercambio de las coordenadas nucleares.

Al analizar el intercambio completo de dos partículas compuestas idénticas, que contienen j bosones idénticos y k fermiones idénticos, la función de onda se multiplica por $(+1)^j \times (-1)^k = (-1)^k$. Una partícula compuesta es, pues, un fermión si contiene un número impar de fermiones, o un bosón si no es así.

Ejemplo

15.5. El Li natural es una mezcla formada por 92,5% de ^7Li y 7,5% de ^6Li . En el núcleo de ^6Li hay 6 fermiones (3 protones y 3 neutrones) y fuera del núcleo hay 3 electrones. Por lo tanto, el ^6Li es un fermión. En cambio, el ^7Li tiene 3 protones 4 neutrones y 3 electrones, y es un bosón.

Cuando se usa el principio variacional para obtener funciones de onda electrónicas aproximadas de átomos y moléculas, el requisito de que la función variacional de prueba se comporte bien incluye que sea antisimétrica.

El principio de exclusión de Pauli es de gran importancia en el estudio de las configuraciones electrónicas y nucleares de átomos polielectrónicos e incluso moléculas.

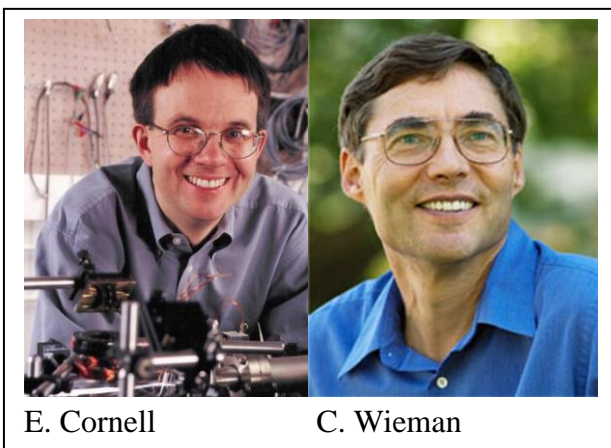
El Principio de exclusión de Pauli *sólo es aplicable a fermiones*. Los bosones requieren una función de onda simétrica con respecto al intercambio y no hay restricción alguna en el número de bosones que pueden ocupar un estado dado.

En 1925, Einstein demostró que para un gas ideal cuyas partículas sean bosones no interactuantes, existe una temperatura muy baja T_c (llamada temperatura de condensación) por encima de la cual la fracción f de bosones que hay en el estado fundamental es despreciable. Por debajo de ella, sin embargo, f se hace significativa, y tiende a 1 a medida que la temperatura absoluta T tiende a 0. La ecuación que permite calcular f para un sistema de bosones no interactuantes en una caja cúbica es $f = 1 - (T/T_c)^3$ para $T < T_c$.³ El fenómeno en el que una fracción significativa de bosones cae al estado fundamental, se denomina *condensación de Bose-*

³ Ver los detalles en McQuarrie (1973), Sección 10-4]

Einstein. La condensación de Bose-Einstein fue importante para determinar las propiedades del ^4He líquido — cuyos átomos son bosones — que a temperaturas por debajo de los 3 K es superfluido y en el cual, las interacciones interatómicas en el líquido dificultaban el análisis teórico de sus variables de estado.

En 1995, los físicos Eric Cornell y Carl Wieman consiguieron producir la condensación de Bose-Einstein en un gas⁴. Usaron un gas de átomos de ^{87}Rb . Un átomo de ^{87}Rb tiene 87 nucleones y 37 electrones. Con un número par (124) de fermiones, el átomo de ^{87}Rb es un bosón. Usando una combinación de luz láser y la aplicación de un campo magnético no homogéneo y radiación de radiofrecuencias, se consiguió enfriar una muestra de 10^4 átomos de ^{87}Rb a una temperatura de 10^{-7} K, condensándose así una fracción sustancial de átomos en el estado fundamental. La radiación de radiofrecuencia se utilizó para eliminar la mayoría de los átomos que estaban en los estados excitados, dejando un condensado de 2000 átomos, prácticamente todos ellos en el estado fundamental. Cada átomo de Rb en este experimento tenía una energía potencial dada por una función $U(x, y, z)$ producida por la interacción del momento magnético de espín total del átomo y el campo magnético aplicado. El campo magnético inhomogéneo aplicado tenía una intensidad tal que la energía potencial generada sobre los átomos era equivalente a la de un oscilador armónico tridimensional más una constante, de modo que los átomos de Rb en el condensado se comportaban como si se encontrasen en el estado basal de este oscilador armónico.



E. Cornell

C. Wieman

Problema:

15.6. Cuántos electrones pueden ocupar las siguientes subcapas: (a) 1s); (b) 3p; (c) 3d y (d) 6g.

Solución:

Para un dado valor del número cuántico azimutal ℓ hay $2\ell + 1$ valores posibles del número cuántico magnético m_ℓ y, por lo tanto, hay $2\ell + 1$ orbitales. Como para cada orbital pueden existir hasta 2 electrones (a condición de que sus espines sean opuestos), la ocupación máxima será $2(2\ell + 1)$. Por lo tanto

⁴ [*Physics Today*, Agosto 1995, pág. 17; C.E. Wieman, *Am. J. Phys.*, **64**, 847 (1996)] . También en 1995, Wolfgang Ketterle, del MIT, logró un condensado de átomos de sodio. Los tres compartieron el Premio Nobel de Física 2001.

		ℓ	$2(2\ell + 1)$
(a)	1s	0	2
(b)	3p	1	6
(c)	3d	2	10
(d)	6g	4	18

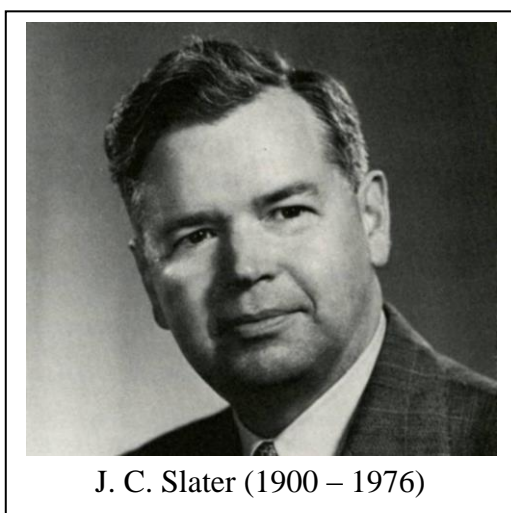
15 – 10. Determinantes de Slater

En 1929, John Clark Slater señaló que la función de onda antisimétrica para un sistema de N electrones podía escribirse con más comodidad como un determinante

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_a(1) & \Psi_a(2) & \dots & \Psi_a(N) \\ \Psi_b(1) & \Psi_b(2) & \dots & \Psi_b(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(1) & \Psi_n(2) & \dots & \Psi_n(N) \end{vmatrix} \quad (15 - 83)$$

Los subíndices de las funciones Ψ pueden indicar los cuatro números cuánticos que especifican un orbital. Si permutamos dos filas cualesquiera, cambia el signo del determinante. Lo que está de acuerdo con el requisito de la asimetría. Si un grupo de cuatro números cuánticos llegara a ser el mismo, por ejemplo $a = b$, entonces dos filas serían iguales y el determinante se anularía.

Por ejemplo, para el átomo de helio la función de onda de orden cero para el estado fundamental es $1s(1)1s(2)$. Para tener en cuenta el espín, debemos multiplicar esta función espacial



J. C. Slater (1900 – 1976)

por una función propia de espín. Analicemos las funciones propias de espín que son posibles para los dos electrones. Para indicar que un electrón tiene una cierta orientación (arbitraria) hacia “arriba” se suele utilizar el prefijo griego α mientras que para indicar que un electrón tiene la orientación opuesta (hacia “abajo”) se emplea el prefijo griego β . Así una expresión del tipo $\alpha(1)$ indica que el electrón 1 tiene espín hacia “arriba” o una expresión $\beta(2)$ indica que el electrón 2 tiene espín hacia “abajo”. Dado que cada electrón tiene dos posibles estados de espín, para el átomo de helio en el estado considerado tenemos, en principio, las cuatro funciones de espín posibles siguientes:

$$\alpha(1) \alpha(2) \quad \beta(1) \beta(2) \quad \alpha(1) \beta(2) \quad \alpha(2) \beta(1)$$

Las funciones tercera y cuarta presentan un problema: implican distinguir cual de los electrones tiene espín hacia “arriba” y cual hacia “abajo” lo que es imposible ya que ambos electrones son idénticos, lo que los hace indistinguibles. Es por ello que en lugar de emplear dichas funciones se emplean funciones de espín que son combinaciones lineales normalizadas de ambas del tipo

$$2^{-1/2} [\alpha(1) \beta(2) \pm \alpha(2) \beta(1)]$$

De esta manera se tienen las cuatro funciones propias de espín normalizadas para los dos electrones del helio en su estado fundamental

$$\alpha(1) \alpha(2),$$

$$\beta(1) \beta(2),$$

$$2^{-1/2} [\alpha(1) \beta(2) + \alpha(2) \beta(1)]$$

$$2^{-1/2} [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)]$$

Las tres primeras son simétricas mientras que la cuarta es antisimétrica.

Corresponde ahora incluir el espín en las funciones de onda del estado fundamental del helio. La función *espacial* $1s(1) 1s(2)$ es simétrica respecto del intercambio. Pero como el principio de Pauli establece que la función de onda *total*, que incluya el espín, debe ser antisimétrica respecto del intercambio de los dos electrones, debe multiplicarse la función espacial simétrica $1s(1) 1s(2)$ por una función de espín antisimétrica. Como solo hay una función de espín antisimétrica, la función de onda del estado fundamental de orden cero para el átomo de helio que incluye el espín es

$$\Psi^{(0)} = 1s(1) 1s(2) 2^{-1/2} [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)] \quad (15 - 84)$$

Como la configuración del estado fundamental $(1s)^2$ del helio incluye los orbitales-espín $1s\alpha$ y $1s\beta$, el determinante de Slater puede escribirse

$$\Psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (15 - 85)$$

cuyo desarrollo nos muestra que es equivalente a la (15 - 84)

A menudo se emplea una notación abreviada para escribir los determinantes de Slater. En lugar de escribir α y β para las funciones de espín, se suele poner una barra sobre la función espacial para indicar la función de espín β mientras que la función espacial sin barra indica que el factor de espín es α .

Con esta notación abreviada el determinante (15 - 85) toma la forma

$$\Psi_{He}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1\bar{s}(1) \\ 1s(2) & 1\bar{s}(2) \end{vmatrix}$$

Como el determinante queda indicado por la diagonal principal, la notación se simplifica aún más escribiendo los orbitales con su configuración de espín de la diagonal principal entre barras. Para el caso del helio se escribe

$$\Psi_{He}^{(0)} = |1s(1) \ 1\bar{s}(2)|$$

Para el átomo de litio la función se puede escribir

$$\Psi_{Li}^{(0)} = |1s \ 1\bar{s} \ 2s|$$

Debemos remarcar que las funciones Ψ_i del determinante de Slater (15 – 83) dependen solamente de una coordenada electrónica (o sea de las coordenadas correspondientes a una sola partícula, el electrón) y se denominan *espín - orbitales*. Estos espín - orbitales dependen de las tres coordenadas espaciales y una coordenada de espín correspondiente a un electrón. Cuando no se incluye el espín estas coordenadas se llaman *orbitales*.

Problema:

15.7. Escriba la función de onda determinantal normalizada de Slater para el Be en su configuración $1s^2 2s^2$

Solución:

La configuración puede escribirse

$$\text{Be: } 1s^2 2s^2 = 1s \ 1\bar{s} \ 2s \ 2\bar{s}$$

Para un sistema de n electrones debe construirse un determinante de $n \times n$ con un factor de normalización $(n!)^{-1/2}$

Como el berilio tiene $n = 4$ electrones

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1s(2) & 1s(3) & 1s(4) \\ 1\bar{s}(1) & 1\bar{s}(2) & 1\bar{s}(3) & 1\bar{s}(4) \\ 2s(1) & 2s(2) & 2s(3) & 2s(4) \\ 2\bar{s}(1) & 2\bar{s}(2) & 2\bar{s}(3) & 2\bar{s}(4) \end{vmatrix}$$

15 – 11. Acoplamiento $L - S$ en átomos polielectrónicos

En general, hay diversas posibilidades de asignar electrones a varios orbitales, particularmente cuando se trata de un conjunto de orbitales degenerados. Los orbitales podrían considerarse como “cajas”. Cada orbital estaría conformado por dos “cajas” correspondientes a los dos valores diferentes del espín electrónico. Esta es otra manera de decir que cada orbital puede “contener” dos electrones en tanto que los valores de sus momentos magnéticos de espín (m_s) sean diferentes. De esta manera cada “caja” viene descrita por dos números cuánticos; m_l y m_s . El problema de disponer n electrones en un conjunto de r orbitales degenerados, es equivalente al de plantear cuántas maneras diferentes son posibles para disponer n objetos indistinguibles entre j cajas, donde j podría ser igual a $2r$. La solución viene dada por la expresión:

$$\text{Número de maneras} = \frac{j!}{n! \times (j-n)!}$$

Ejemplo:

15.8. Hay 15 maneras diferentes de ubicar dos electrones en orbitales p ya que $j = 6$ y $n = 2$ de modo que $6!/(2! \times 4!) = (6 \times 5)/2 = 15$

Problema:

15.9. ¿Cuántas maneras habrá de ubicar 6 electrones en un conjunto de orbitales f ?

Solución:

Como hay 7 orbitales f para cada valor de n y en cada orbital puede haber dos electrones, el problema se reduce a establecer de cuantas maneras pueden ordenarse 6 elementos idénticos en 14 posiciones equivalentes. Por consiguiente

$$\text{Número de maneras} = \frac{14!}{6! \times (14-6)!} = 3003$$

Recordamos que para el hidrógeno, todos los orbitales con el mismo valor de n tienen la misma energía. Pero esto es sólo válido para el hidrógeno y los hidrogenoides. En átomos polielectrónicos, los orbitales con el mismo valor de n pueden tener energías diferentes. ¿Cómo podemos decidir cuál (o cuáles) de esas disposiciones corresponden al estado de menor energía? Para ello debemos analizar como se acoplan entre sí los momentos angulares orbitales de los distintos electrones para producir un momento angular total. El proceso se repite para los momentos angulares de espín. La

disposición que da la menor energía será aquella para la cual el momento angular de espín tenga el valor más alto y dentro de ese grupo la que tenga el mayor momento angular orbital total. Esta disposición será consistente con el principio de exclusión de Pauli y lleva a establecer lo que se conoce como la regla de máxima multiplicidad de Hund.

El proceso es muy directo cuando interesa sólo la distribución electrónica que corresponde al estado de menor energía, es decir, el estado fundamental.

Ejemplo:

15.10. Si consideramos las distintas distribuciones posibles para 3 electrones en un conjunto de orbitales *d*. Como hay 5 orbitales *d* para cada nivel de energía, y cada uno de ellos admite dos electrones, habrá $10!/(3! \times 7!) = 120$ distribuciones diferentes. ¿Cuál de ellas corresponde al estado de menor energía?

Para ello le asignamos a cada orbital un valor de m_l y los representamos

$$\begin{array}{cccccc}
 & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\
 m_l & 2 & 1 & 0 & -1 & -2
 \end{array}$$

El valor del espín total *S* surgirá de aquella combinación de números cuánticos individuales m_s que tenga el valor máximo. Como m_s puede tomar valores $1/2$ o $-1/2$, elegimos los tres valores positivos, de modo que $S = 3/2$. El valor total de *L*, se obtiene de sumar los valores individuales de m_l que nos dan el valor más alto, consistentes con que todos los electrones tengan el mismo espín. Esto se cumple ubicando un electrón en el orbital para el cual $m_l=2$ otro en el orbital para el cual $m_l=1$ y el tercero en el orbital para el cual $m_l=0$.

$$\begin{array}{cccccc}
 & \text{X} & \text{X} & \text{X} & & \\
 & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\
 m_l & 2 & 1 & 0 & -1 & -2
 \end{array}$$

Por lo tanto, *L* es igual a 3. Esta disposición de menor energía tiene $S = 3/2$ y *L* = 3. Cuando *S* es $3/2$ M_s , la proyección de *S* sobre el eje *z* puede ser $3/2, 1/2, -1/2$ o $3/2$. Esto es, hay 4 valores posibles para M_s . En general, el número de valores posibles para M_s es $2S+1$. Análogamente, cuando *L* = 3 hay $2L + 1$ valores posibles para M_l , la proyección de *L* sobre el eje *z*. En nuestro caso, para 3 electrones en orbitales *d*, habrá $2 \times 3 + 1 = 7$ valores posibles para M_l . El número total de disposiciones que contribuyen al estado de menor energía se obtiene multiplicando el número total de valores de M_s por el número total de valores de M_l en este caso

$$(2L+1) \times (2S+1) = 7 \times 4 = 28$$

Ese estado se describe mediante en símbolo

$$^{2S+1}L$$

En esta notación el valor $2S + 1$ se coloca como superíndice a la izquierda y, siguiendo la notación espectrográfica, el valor de L se representa mediante una letra. Esas letras son

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>letra</i>	S	P	D	F	G	H	I	J	K

De esta manera, el estado fundamental de nuestro sistema se representa mediante el símbolo 4F

Problema:

15.11. ¿Qué información suministra el símbolo 1D_2 acerca del momento angular de un átomo?

Solución:

La letra D indica que $L = 2$. El superíndice 1 es el valor de $2S + 1$, o sea que $S = 0$ y el subíndice 2 es el valor de J . Por lo tanto $L = 2 \quad S = 0 \quad J = 2$

En el caso que comentamos en el ejemplo anterior, 3 electrones en orbitales d (o d^3), hay 120 maneras de disponer esos 3 electrones en los 5 orbitales d . Hemos visto que 28 de ellos contribuyen al estado fundamental y, por lo tanto, todas estas configuraciones tienen que tener energía similar. ¿Qué ocurre con el resto? Esas distribuciones corresponden a diversos estados excitados.

Lo que hemos visto hasta aquí, se llama esquema de acoplamiento, en particular hemos realizado el llamado *acoplamiento L-S* o de *Russell -Saunders*. Este esquema se usa para muchos elementos, especialmente para los elementos con $Z \leq 40$, pero no es estrictamente correcto para elementos de números atómicos altos. Hemos acoplado momentos orbitales con momentos orbitales y momentos de espín con momentos de espín. Dado que ambos son momentos angulares, podemos considerar acoplarlos juntos en un llamado “acoplamiento espín – órbita”. Esto se hace mediante el acoplamiento de L con S .

El momento angular electrónico total de un átomo (\vec{J}) es el vector suma de los momentos angulares orbital y de espín electrónicos totales $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. El operador \hat{J} para el momento angular electrónico total conmuta con el hamiltoniano del átomo de manera que se puede caracterizar un estado atómico mediante un nuevo número cuántico J . El acoplamiento es tal que los valores de J varían desde $L + S, L + S - 1, \dots$ hasta $|L - S|$

En el ejemplo que estamos usando, los valores posibles de J serían $9/2, 7/2, 5/2$ y $3/2$. Esos estados se designan mediante la expresión general

$$^{2S+1}L_J$$

El valor particular de esta expresión para un estado electrónico dado, se conoce como “símbolo de término” (*term symbol*, en inglés).

La cantidad $2S + 1$ se llama *multiplicidad de espín electrónico* o, simplemente, *multiplicidad*. Si $L \geq S$ la multiplicidad de espín da el número de niveles que se originan en un término dado. Para $L < S$ los valores de J van desde $S + L$ hasta $S - L$ y son, en total, $2L + 1$.

Cuando los valores de $2S + 1$ son 1, 2, 3, 4, 5, 6, ..., se usan las palabras singlete, doblete, triplete, cuartete, quintete, sextete, ... para designar la multiplicidad de espín. El símbolo 3P_1 se lee “triplete P uno”

Volviendo a nuestro ejemplo, los estados son $^4F_{9/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$ y $^4F_{3/2}$. La degeneración de cada estado escrita de esta manera es $2J + 1$. Estos estados tienen energías ligeramente diferentes. El cálculo combinatorio permite demostrar que los cuatro estados 4F tienen degeneraciones 10, 8, 6 y 4, esto es, las 28 configuraciones mencionadas anteriormente.

Para números atómicos bajos las diferencias de energías entre estados con el mismo valor de $2S + 1$, es decir, con la misma multiplicidad, se pueden omitir. Pero esa diferencia entre ellos aumenta a medida que aumenta el número atómico. Para la mayoría de los propósitos, cuando se analizan los elementos de la primera serie de transición se suele ignorar la parte J del acoplamiento y se escribe el estado basal como 4F . Estudios más detallados concluyen que si el conjunto de orbitales tiene menos de la mitad de los electrones posibles, el menor valor de J da la menor energía y si el número de electrones es más de la mitad de los que pueden admitir los orbitales, la menor energía corresponde al mayor valor de J . En nuestro ejemplo, el estado fundamental para el caso d^3 sería aquel para el cual $^4F_{3/2}$

Problemas:

15.12. Un grupo de términos relacionados tienen el símbolo de término común 2P

- a) Cuáles son los símbolos completos para este multiplete?
- b) En ausencia de campos magnéticos, ¿Cuántos niveles de energía existen para este multiplete?

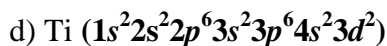
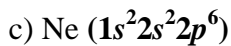
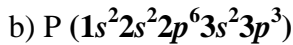
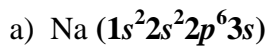
Solución:

$$\begin{aligned} \text{a) } s &= 1/2 \\ 2s + 1 &= S = 2 \\ J &= 1/2, 3/2 \end{aligned}$$

$$^2P_{1/2} \text{ y } ^2P_{3/2}$$

- b) Para este multiplete existen 2 niveles de energía

15.13. Establezca el símbolo para el estado basal de cada uno de los siguientes átomos



Solución:

a) $S = 1/2$

$$2S+1 = 2$$

$$L = 0$$

$$J = 1/2$$

$${}^2S_{1/2}$$

b) $S = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$

$$2S+1 = 4$$

$$L = 1 + 0 - 1 = 0$$

$$J = 3/2$$

$${}^4S_{3/2}$$

c) $S = 0$

$$2S+1 = 1$$

$$L = +2 + 0 - 2 = 0$$

$$J = 0$$

$1S_0$

d) $S = 1/2 + 1/2 = 1$

$$2S+1 = 3$$

$$L = 2 + 1 = 3$$

$$J = 2$$

$3F_2$

En el acoplamiento de Russell – Saunders se supone que cada electrón en un átomo tiene números cuánticos propios. En rigor, no es correcto que en un átomo polieletrónico cada electrón tenga números cuánticos propios.

Dada la configuración electrónica de un átomo, habrá un conjunto de estados cuánticos cada uno de ellos caracterizado por L , S y J . J recibe también el nombre de *interacción espín - órbita (SO)*.

Debemos destacar que la fuerza de esta interacción es mucho menor que la interacción electrostática electrón - núcleo.

Teniendo en cuenta la interacción espín – órbita, el hamiltoniano para un sistema de n electrones es

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \hat{H}_{so}$$

donde el primer término del segundo miembro se refiere a la interacción electrón - núcleo, el segundo término se refiere a las interacciones electrón - electrón y el tercero a la interacción espín - órbita. El valor medio de \hat{H}_{so} es una función de \mathbf{L} , \mathbf{S} y \mathbf{J} .

$$\langle \hat{H}_{so} \rangle = \mathcal{A}(\mathbf{J}, \mathbf{L}, \mathbf{S})$$

La interacción espín - órbita es la responsable del desdoblamiento de las rayas en la estructura fina del espectro, dando dobletes, tripletes o multipletes. Así por ejemplo, en el espectro del sodio el doblete correspondiente a las rayas de 5890 Å y 5896Å se debe al efecto del \hat{H}_{so}

Existe otra manera de estimar la relación entre las rayas espectrales y el acoplamiento espín orbita de los electrones. Es el llamado *acoplamiento j-j de electrones equivalentes* o, simplemente *acoplamiento j-j*. En él se acoplan los valores de m_l y m_s de cada electrón individual para dar el valor correspondiente de j_i . Luego, todos los valores de los j_i se acoplan para dar el valor de \mathbf{J} . Este método se usa en los cálculos de Mecánica Cuántica relativista y da mejores resultados que el acoplamiento $\mathbf{L} - \mathbf{S}$ cuando $Z > 40$.

La mayor parte de los núcleos atómicos también poseen espín, pero sus momentos magnéticos son muchísimos menores que los que corresponden a los espines de los electrones. Esto se debe a que la masa del protón es casi 2000 veces mayor que la del electrón. Por esta razón, los campos magnéticos nucleares son muy débiles.

Los campos magnéticos nucleares producen una estructura fina en las líneas espectrales y separan aún más los niveles de energía atómicos. La separación de las líneas espectrales que generan los núcleos y los electrones depende de las orientaciones relativas entre los momentos magnéticos nucleares y los electrónicos, lo cual implica diferentes energías de interacción. El patrón de niveles de energía que se obtiene, y las líneas espectrales correspondientes, se llama *estructura hiperfina*.

15 – 12. Regla de Hund (Máxima multiplicidad)

En 1927, Friedrich Hund propuso una regla para determinar el estado de menor energía entre los diversos términos que surgen de una configuración electrónica.

- 1) El estado de mayor valor de S es el estado de menor energía. La energía aumenta a medida que S disminuye.
- 2) Para estados con el mismo valor de S , el estado con mayor valor de L es el que tiene el menor valor de energía.



F. Hund. (1896 – 1997) !!

3) Para estados con los mismos valores de S y L si la subcapa tiene menos de la mitad del número máximo de electrones, el estado con menor valor de J es el de energía más baja.

Con algunas excepciones, esta regla es válida para las configuraciones de los estados basales de los átomos, pero no necesariamente se cumple para estados excitados.

Como en un estado degenerado la máxima multiplicidad se alcanza cuando en cada uno de esos orbitales hay un electrón con $m_s = 1/2$, la regla de Hund se suele expresar:

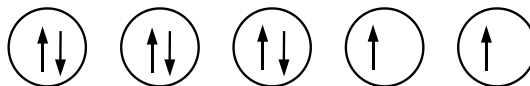
La distribución más estable de electrones en los subniveles es aquella que tenga mayor número de espines paralelos ($+1/2$)

Problema:

15.14. La configuración electrónica del catión Ni^{2+} es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$. ¿Cuáles son los valores posibles del número cuántico total de espín S ? ¿Cuál es valor máximo de L ? ¿Cómo se simboliza ese estado?

Solución:

La configuración electrónica del catión Ni^{2+} se puede abreviar $[\text{Ar}] 3d^8$. Todas las subcapas, excepto la 3d están completas, es decir tienen todos sus electrones apareados, y por lo tanto no tienen espín neto. Aplicando la Regla de Hund a los electrones 3d se encuentra hay sólo dos electrones desapareados, que podemos representar



Los electrones apareados del subnivel 3d no contribuyen al espín total, por lo que solo debemos considerar los espines de los electrones célibes $m_{s1} = 1/2$ y $m_{s2} = 1/2$. Para adjudicar los valores de S debemos partir de

$$S = (m_{s1} + m_{s2}), \dots, (m_{s1} - m_{s2}). \text{ Luego } S = 1, 0$$

Consideramos que hay dos electrones en el orbital para el cual $m_l = 2$, dos electrones en el orbital para el cual $m_l = 1$, dos electrones en el orbital para el cual $m_l = 0$, un electrón en el orbital para el cual $m_l = -1$ y un electrón en el orbital para el cual $m_l = -2$. Por lo tanto el valor total de L será $4 + 2 + 0 - 1 - 2 = 3$

En este ejemplo los dos espines de los electrones célibes son $1/2$. Por lo tanto $S = 1$ y

$$J = L + S = 4.$$

El símbolo para este estado será:



15 – 13. Regla del Aufbau

Imaginemos un experimento hipotético en el cual tenemos un núcleo con Z protones y N neutrones y, mediante algún artificio, le agregamos uno a uno Z electrones hasta obtener un átomo neutro. Como es un principio aceptado que todo sistema tiende espontáneamente hacia el estado de menor energía compatible con las condiciones limitantes, a medida que los vamos agregando, los electrones tienden a adquirir la configuración que haga mínima la energía del átomo. En ese proceso, el primer electrón ocuparía el nivel energético $1s$. El segundo electrón ocuparía también ese nivel a condición que su espín sea opuesto al que tiene el primer electrón tal como lo establece el Principio de exclusión de Pauli. Colmada la capacidad del nivel energético para el cual $n = 1$, el electrón siguiente ocuparía el nivel $2s$, el cuarto también pero con espín opuesto. Hay 3 orbitales $2p$ degenerados. La regla de Hund nos dice que el estado de menor energía es el que corresponde al mayor valor de S , por lo tanto los primeros 3 electrones que incorporemos ocuparán cada uno de ellos un orbital $2p$ distinto y todos tendrán $m_s = 1/2$. Una vez que están todos los orbitales “ocupados”, cada uno por un electrón, los siguientes 3 electrones se irán apareando con espín $-1/2$.

La evidencia experimental corrobora la regla de Hund. El oxígeno ($Z = 8$) tiene 8 electrones, cuya configuración podemos escribir $1s^2 2s^2 2p^4$. Si los cuatro electrones $2p$ estuvieran apareados en dos orbitales, el momento magnético de espín del átomo sería nulo. Sin embargo, los átomos de

oxígeno tienen comportamiento paramagnético lo que revela que, aún en el estado fundamental, tienen electrones desapareados. Esto se explica sobre la base de la regla de Hund asignando la siguiente configuración: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ con los espines $+1/2$ en los orbitales $2p_y$ y $2p_z$.

15 – 14. Configuración electrónica y Tabla Periódica

Entre fines de la década de 1920 y principios de la siguiente, los métodos aproximados para establecer configuraciones electrónicas permitieron correlacionar estas configuraciones con el ordenamiento empírico de los elementos según sus propiedades físicas y químicas, que habían desarrollado en el siglo anterior Dimitri Ivanovich Mendelejeff y Julius Lothar Mayer.

Los métodos empleados inicialmente consistían en escribir una función de onda aproximada que le asignaba electrones a espín-orbitales hidrogenoides. En cada orbital, la carga nuclear era sustituida por un parámetro variacional que representa una carga nuclear efectiva Z_{efect} que daba cuenta del apantallamiento electrónico. Para satisfacer el principio de Pauli, la función de onda se escribía como un determinante de Slater. Para algunos estados atómicos, la función de onda tuvo que escribirse como una combinación lineal de varios determinantes de Slater.

Como un electrón tiene dos posibles estados de espín (α o β), el principio de exclusión requiere que no haya más de dos electrones que ocupen el mismo orbital en un átomo o molécula. Dos electrones en el mismo orbital deben tener espines antiparalelos, (se dice que los electrones están *apareados*). Un conjunto de orbitales con el mismo valor n y el mismo valor de ℓ constituye una *subcapa*. Las subcapas más bajas son $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$. Una subcapa s tiene $\ell = 0$ y $m = 0$, por lo que sólo puede contener como máximo dos electrones sin violar el principio de exclusión. Una subcapa p tiene $\ell = 1$ y tres valores posibles de m_ℓ : $-1, 0, +1$; por eso una subcapa p puede contener hasta 6 electrones; las subcapas d y f tienen una capacidad máxima de 10 y 14 electrones, respectivamente.

La fórmula para la energía de un átomo hidrogenoide puede modificarse para aproximar, de una forma grosera, la energía E de un orbital atómico dado como

$$E \approx \frac{Z_{\text{efect}}^2}{n^2} \times 13,6 \text{ eV}$$

donde n es el número cuántico principal y la carga nuclear efectiva Z_{efect} es diferente para las distintas subcapas en el mismo átomo. Se suele expresar $Z_{\text{efect}} = Z - s$, donde Z es el número atómico y s es la *constante de apantallamiento* para una subcapa determinada que es la suma de las contribuciones electrostáticas de los otros electrones presentes en el átomo.

En 1955, Richard Latter⁵ calculó las energías orbitales aproximadas para los átomos de los elementos en el orden creciente de su ordenación en la Tabla Periódica, reemplazando un cálculo

⁵ *Phys. Rev.* **99**, 510 (1955)

muy complicado del método Hartree – Fock por una función sencilla obtenida a partir del método de Thomas – Fermi – Dirac, un método que utiliza las ideas de la Mecánica Estadística para obtener aproximaciones a las funciones de energía potencial efectivas para el electrón, así como para calcular la densidad de probabilidad electrónica en un átomo. En la Figura 15 – 4, se representan las energías orbitales calculadas por Latter para los estados fundamentales de los átomos neutros.

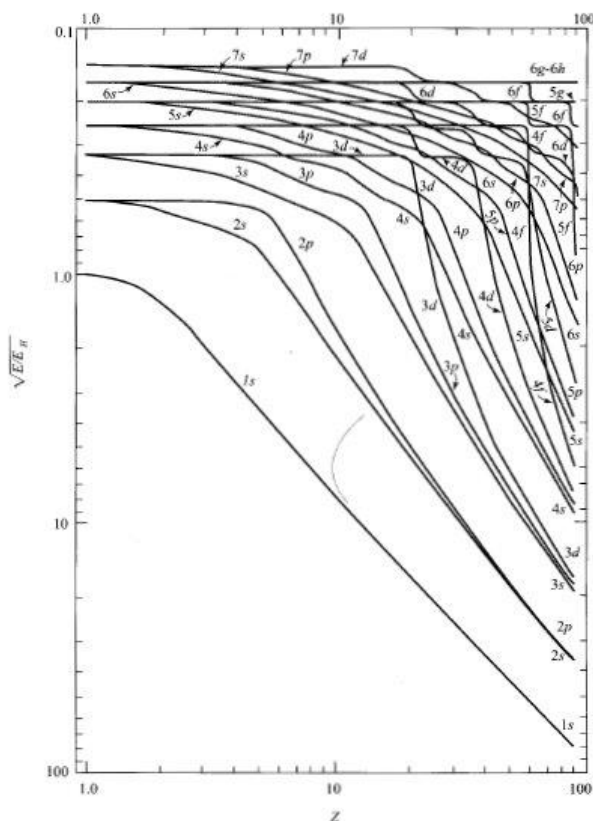


Figura 15 – 4.- Energías de los orbitales atómicos en función de Z para átomos neutros en estado fundamental, en escala logarítmica. Expresada por M. Kasha a partir del trabajo de R. Latter. ($E_H = -13,6 \text{ eV}$)

Las energías de los orbitales atómicos calculadas por Latter concuerdan bastante bien tanto con las calculadas por el método Hartree – Fock como con los resultados experimentales.

Las energías orbitales cambian con el número atómico Z . Al aumentar Z la energía del orbital disminuye debido al aumento de la atracción entre el núcleo y los electrones. Esta disminución es mucho más marcada para los orbitales internos.

Para el hidrógeno y los iones hidrogenoides, todos los orbitales con el mismo valor del número cuántico n tienen la misma energía. Pero para $Z > 1$, los orbitales con el mismo número cuántico n pero con distinto valor de λ tienen distinta energía. Por ejemplo, cuando $n = 3$ se encuentra que $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$. Mientras que en el átomo de hidrógeno estos niveles están triplemente degenerados, en los átomos con $Z > 1$, se produce un desdoblamiento debido a las repulsiones interelectrónicas. Sin embargo, cuando Z es muy grande los orbitales con el mismo valor de n tienden a estar degenerados, debido a que las repulsiones interelectrónicas son despreciables frente a la atracción nuclear que experimentan esos electrones.

En las ordenadas de la Figura 15 – 4, se representa la raíz cuadrada de la energía relativa de un átomo respecto a la del hidrógeno. Debido a que la carga nuclear Z_{efect} para los electrones $1s$ del neón ($Z = 10$) es casi 10 veces mayor que la del electrón $1s$ del hidrógeno, la energía E_{1s} del orbital $1s$ para el Ne es — en valor absoluto — aproximadamente 100 veces la energía E_{1s} del H.

Para la mayor parte de los valores de Z , los orbitales $3s$ y $3p$ están mucho más próximos entre sí que los orbitales $3p$ y $3d$, lo que “explica” la estabilidad de configuraciones $ns^2 np^6$, donde los superíndices indican el número de electrones en cada subcapa, sobreentendiéndose cuando el superíndice es 1. Se observa también que la relación entre las energías de algunos orbitales cambia con Z . En el átomo de hidrógeno, el orbital $3d$ tiene menor energía que el $4s$, pero para valores de Z comprendidos entre 7 y 20 el orbital $4s$ tiene menor energía que el $3d$. En cambio, para valores grandes de Z el orbital $3d$ tiene menor energía que el $4s$.

La configuración del estado fundamental del Li es $1s^2 2s$. Puede esperarse que el Li pierda fácilmente un electrón (el electrón $2s$ tiene mucho menor energía) para formar el ion Li^+ , y este es el comportamiento químico observado.

Las configuraciones de los estados fundamentales del berilio y del boro son ${}^4Be: 1s^2 2s^2$ y ${}^5B: 1s^2 2s^2 2p$. Para el carbono, la configuración del estado fundamental es ${}^6C: 1s^2 2s^2 2p^2$. En la Sección 15 – 8 se vio que, para estados degenerados, son posibles diversas configuraciones electrónicas. Para el estado fundamental del carbono ($1s^2 2s^2 2p^2$), la regla de Hund nos dice que el término más bajo tendrá los dos espines $2p$ paralelos:



La ubicación de los dos electrones $2p$ en orbitales diferentes minimiza la repulsión electrostática entre ellos. La subcapa $2p$ se completa en el ${}_{10}Ne$, cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6$. Al igual que el helio, el neón no forma compuestos químicos estables.

La configuración del sodio en el estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^6 3s$, y sus propiedades físicas y químicas se asemejan a las de su predecesor en el grupo 1 de la tabla periódica: el Li (cuya configuración del estado fundamental es $1s^2 2s$). De esta manera, la ordenación de los elementos en la tabla periódica resulta ser una consecuencia de la forma y ordenación de los orbitales hidrogenoides, de los números cuánticos permitidos y del principio de exclusión.

El tercer período termina con el Ar, cuya configuración del estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ y que, por comparación con la del neón puede escribirse $[Ne] 3s^2 3p^6$.

Para el potasio ($Z = 19$) el orbital $4s$ tiene menor energía que el $3d$. (Figura 15 – 3). Por ello, la configuración electrónica del nivel fundamental del ${}_{19}K$ es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$. De manera similar al potasio, en el estado fundamental del átomo de calcio la subcapa $4s$ cae por debajo de la $3d$ y la configuración electrónica basal del ${}_{20}Ca$ es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. La subcapa $3d$ comienza a llenarse, para $Z = 21$, dando la primera serie de los *elementos de transición*. En el estado

fundamental del cinc, la subcapa $3d$ se completa con 10 electrones y la configuración electrónica del ${}_{30}\text{Zn}$ es $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ — el nivel energético $3d$ es ahora más bajo que el $4s$. El cuarto período se completa con el criptón cuya configuración electrónica basal es $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^6$.

Las tierras raras (lantánidos) y actínidos en los períodos sexto y séptimo corresponden al llenado de las subcapas $4f$ y $5f$.

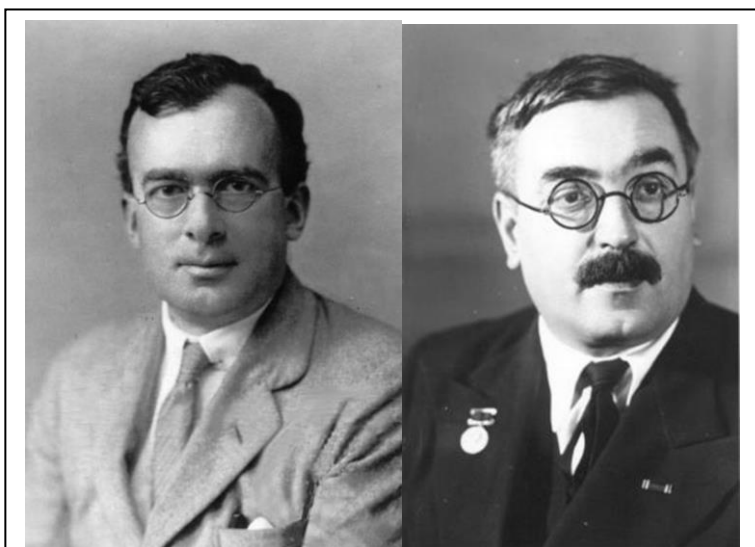
El orden de llenado de las subcapas en la tabla periódica viene dado por la regla $n + \ell$: las subcapas se llenan en orden creciente a los valores $n + \ell$; para subcapas con los mismos valores de $n + \ell$ el que tiene el n más bajo se llena primero.

Niels Bohr fue quien racionalizó la tabla periódica en términos de ocupación de los niveles de energía atómicos, y la forma familiar de la tabla periódica larga se debe a él.

Para un análisis más profundo sobre la configuración electrónica de los átomos e iones de los metales de transición, pueden verse L. G. Vanquickenborne et al, *J. Chem. Educ.*, **71**, 469 (1994); *Levine* (2000), sec. 11.2.

15 – 15. El método del campo autoconsistente de Hartree – Fock

Para describir explícitamente el movimiento de cada electrón y sus interacciones de Coulomb con todas las demás partículas cargadas eléctricamente presentes en el sistema que se estudia, siempre puede escribirse un operador mecánico cuántico hamiltoniano “exacto”. Sin embargo, la función de onda correspondiente sólo puede obtenerse con exactitud para el átomo de hidrógeno. Con una excelente aproximación se obtienen las funciones de onda para átomos hidrogenoides. Mediante procedimientos variacionales se han calculado funciones de onda con muy buenas



D. R. Hartree (1897 – 1958) V.A. Fock (1898 – 1974)

aproximaciones para los átomos de helio y de litio. Para átomos con número atómico elevado, o moléculas sencillas, el método de Hartree - Fock suministra la aproximación más simple posible para obtener funciones de onda. A partir del método original desarrollado por Douglas Rayner Hartree en 1928 y mejorado por Vladimir Alexandrovich Fock en 1930, se han propuesto una variedad de maneras de obtener funciones de onda aproximadas a partir de un hamiltoniano exacto para especies polielectrónicas. Esos métodos se

conocen genéricamente como “*métodos Hartree – Fock*”, son “*ab initio*” y se usan ampliamente en Química Cuántica.

Para explicar estos métodos supondremos que tenemos un átomo polielectrónico neutro, $Z = n$, cuyo núcleo tiene una masa infinitamente mayor que los electrones. El hamiltoniano para ese átomo será del tipo

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (15 - 86)$$

En este hamiltoniano tenemos tres sumatorias. La primera contiene los operadores para la energía cinética de los n electrones, la segunda expresa la energía potencial resultante de las atracciones entre los electrones y el núcleo de carga Z y la tercera expresa la energía potencial resultante de las repulsiones interelectrónicas (usamos la restricción $j > i$, que impide tomar en cuenta dos veces la misma repulsión interelectrónica). Precisamente es este último término el que impide la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger. Si despreciamos este término, la ecuación podría separarse en n ecuaciones de un electrón hidrogenoide para obtener una función de onda de orden cero como producto de n orbitales (de un electrón) hidrogenoides.

$$\Psi^{(0)} = f_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) f_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdots f_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (15 - 87)$$

donde los orbitales hidrogenoides son

$$f = R_{m_\ell \ell}(r) Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \varphi) \quad (15 - 88)$$

Si en cada uno de los orbitales incluyésemos dos electrones de espín opuesto, siguiendo el principio de exclusión de Pauli, obtendríamos la configuración del estado fundamental.

La función de onda aproximada (15 - 87) tiene cierta utilidad cualitativa pero deja mucho que desear en cuanto a su precisión cuantitativa, entre otras causas debido a que para el cálculo de todos los orbitales se considera la carga nuclear total Z . Una manera de lograr una mejor aproximación consiste en emplear diferentes números atómicos efectivos para los distintos orbitales teniendo en cuenta el efecto de apantallamiento de los electrones. Si bien el empleo de números atómicos efectivos produce una considerable mejora, la función de onda dista todavía bastante de ser precisa ya que se está despreciando los efectos de la repulsión entre los electrones.

La siguiente etapa consiste en elegir una función variacional que tenga la misma forma que la (15 - 87) pero que no esté restringida al uso de orbitales hidrogenoides o de ninguna otra forma particular. La manera usual consiste en proponer una función de onda φ del tipo

$$\varphi = g_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) g_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdots g_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (15 - 89)$$

y tratar de encontrar las funciones g_1, g_2, \dots, g_n que minimizan la integral variacional

$$\frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau}$$

En el método variacional más simple se escoge una función de prueba que incluye varios *parámetros* y se van modificando esos parámetros para tratar de encontrar un valor teórico de la energía que se aproxime cada vez más al valor experimental. En este caso deben variarse las *funciones* g_i para minimizar la integral variacional. Así y todo, la ecuación (15 – 89) será siempre *una ecuación aproximada*. A diferencia del caso del átomo de hidrógeno, la ecuación de Schrödinger no es separable, de modo que la verdadera función de onda no puede escribirse como producto de n funciones de un electrón.

Calcular las funciones de onda (15 – 89) para un átomo polielectrónico es una tarea muy complicada. Por ello se simplifica aproximando los mejores orbitales posibles por medio de orbitales que son el producto de un factor radial, $h_i(r_i)$ por un armónico esférico, $Y_\ell^m(\theta_i, \varphi_i)$

$$g_i = h_i(r_i) Y_\ell^m(\theta_i, \varphi_i) \quad (15 - 90)$$

Esta aproximación es la que generalmente se emplea en cálculos atómicos.

El procedimiento para el cálculo de g_i fue introducido inicialmente en forma casi intuitiva por Hartree en 1928, y recibe el nombre de *método del campo autoconsistente* (abreviado *SCF*, por self-consistent-field). La demostración de que el método de Hartree da la mejor función de variación de la forma (15 – 89) fue realizada por Fock y Slater en 1930 quienes introdujeron en el método de Hartree la restricción del Principio de Exclusión.

El procedimiento de Hartree consiste esquemáticamente en lo siguiente:

Se plantea una función de onda, φ_0 , que tenga la forma de producto de n funciones normalizadas correspondientes a los n electrones

$$\varphi_0 = s_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) s_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdots s_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (15 - 91)$$

cada s_i es del tipo de la (15 – 90), es decir, es una función normalizada de r multiplicada por un armónico esférico. En una primera etapa se elige φ_0 como producto de n orbitales hidrogenoides con números atómicos efectivos Z_{effect} .

Luego se analiza el comportamiento de cada electrón considerando que los demás tienen una distribución uniforme y fija. Así, por ejemplo, para el electrón 1 se considera que los electrones 2, 3, ..., n forman una distribución estática de carga eléctrica a través de la cual se mueve el dicho electrón 1, con lo que se está promediando las interacciones instantáneas entre el electrón 1 y los demás electrones.

La energía potencial entre dos cargas puntuales q_1 y q_2 está dada por

$$U_{1,2} = \frac{q_1 q_2}{r_{1,2}}$$

Sea $q_1 = -e_1$ y q_2 la carga de los electrones 2, 3, ..., n que presentan una distribución continua de carga. Llamando ρ_2 a la densidad de la carga q_2 , la carga infinitesimal dq_2 en un volumen $d\tau_2$ será $\rho_2 d\tau_2$.

La carga q_2 puede escribirse

$$q_2 = \int \rho_2 d\tau_2$$

Por lo tanto, la interacción entre la carga $q_1 (= -e_1)$ y la carga q_2 hace que la energía potencial sea

$$U_{1,2} = q_1 \int \frac{\rho_2}{r_{1,2}} d\tau_2 \quad (15 - 92)$$

Para la función (15 - 91) la densidad de probabilidad del electrón i es $|s_i|^2$. Por lo tanto, para el electrón 2 (con carga $-e$) la densidad de carga de la nube de carga hipotética es

$$\rho_2 = -e |s_2|^2 \quad (15 - 93)$$

y la energía potencial será

$$U_{1,2} = e^2 \int \frac{|s_2|^2}{r_{1,2}} d\tau_2 \quad (15 - 94)$$

Sumando las interacciones con los otros electrones se tiene

$$U_{1,2} + U_{1,3} + \dots + U_{1,n} = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1,j}} d\tau_j \quad (15 - 95)$$

La energía potencial de la interacción entre el electrón 1 y los otros electrones y el núcleo será

$$U(r_1, \theta_1, \varphi_1) = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1,j}} d\tau_j - \frac{Ze^2}{r_1} \quad (15 - 96)$$

Además de considerar a la función de onda ψ_0 como producto de orbitales de un solo electrón se hace una nueva aproximación consistente en considerar que el potencial efectivo que actúa sobre un electrón en un átomo polieletrónico es sólo función de r . Para ello se promedia $U(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ para

los ángulos y se encuentra una expresión de la energía potencial que sólo depende de r_1 . Esta expresión es del tipo

$$U(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} U(r_1, \theta_1, \phi_1) \text{sen} \theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \text{sen} \theta d\theta d\phi} \quad (15 - 97)$$

De este modo $U(r_1)$ se puede introducir como energía potencial en una ecuación de Schrödinger de un solo electrón:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + U(r_1) \right] t_1(\mathbf{1}) = \epsilon_1 t_1(\mathbf{1}) \quad (15 - 98)$$

de la que se obtiene $t_1(\mathbf{1})$ que es un orbital mejorado para el electrón 1. ϵ_1 es la energía del electrón 1 (aproximada, en esta etapa). Como la energía potencial dada por la (15 - 97) tiene simetría esférica, el factor angular de $t_1(\mathbf{1})$ es un armónico esférico que implica los números ℓ_1 y m_1 . Se obtiene un conjunto de soluciones $R(r_1)$ que corresponden a todos los posibles valores de ϵ_1 entre los valores límites de r_1 (0 y ∞). Del conjunto de soluciones $R(r_1)$ elegimos la que corresponde al orbital que estamos tratando. Si electrón 1 es un electrón 1s de la configuración $1s^2 2s^2 2p$ del boro, $U(r_1)$ se calcula a partir de un electrón 1s dos electrones 2s y un electrón 2p y mediante la (15 - 99) se obtiene un orbital 1s mejorado.

Estimada $t_1(\mathbf{1})$ se procede a buscar un orbital mejorado para el electrón 2. A este electrón se lo considera como moviéndose en una nube de carga de densidad producida por los demás electrones

$$-e \left[|r_1(\mathbf{1})|^2 + |s_3(\mathbf{3})|^2 + |s_4(\mathbf{4})|^2 + \dots + |s_n(\mathbf{n})|^2 \right]$$

Se calcula la energía potencial efectiva $U(r_2)$ para el electrón 2 como en el caso del electrón 1 y se resuelve la ecuación de Schrödinger como en el caso anterior. Se obtiene así otro orbital mejorado $t_2(\mathbf{2})$. Se continúa este proceso hasta tener una serie de orbitales mejorados para los n electrones. Logrado esto se vuelve al electrón 1 y se repite el proceso obteniéndose una nueva serie de orbitales mejorados. El proceso se repite hasta que entre dos iteraciones sucesivas no se obtengan cambios. El conjunto final de orbitales da las funciones de onda autoconsistentes de Hartree.

Como en el cálculo de ϵ_i se incluye la energía potencial debida a la repulsión electrónica, la $\sum \epsilon_i$ tendría en cuenta cada repulsión electrónica dos veces. Es por ello que para evitar esta duplicación, al calcular la energía total E se le resta a la sumatoria de las ϵ_i un factor que representa a la mitad de las energías debidas a la interacciones interelectrónicas. Se puede deducir que la expresión de la energía total es del tipo

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \iint \frac{e^2 |g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j \quad (15 - 99)$$

Las integrales del segundo miembro de la (15 – 59) se llaman *integrales de Coulomb* y se las suele representar mediante el símbolo J_{ij} , de modo que la ecuación anterior puede escribirse

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n J_{ij} \quad (15 - 100)$$

De esta manera, mediante el método de Hartree se pueden establecer los orbitales, esto es las *funciones espaciales*, para los electrones de un átomo polielectrónico o de una molécula con muy buena precisión.

El conjunto de orbitales que tienen el mismo número cuántico principal constituye una *capa*. Las capas con $n = 1, 2, 3, \dots$, se corresponden con las capas espectroscópicas K, L, M, \dots

Todos los orbitales que tienen el mismo par n y ℓ constituyen una *subcapa*. Los orbitales de una subcapa diferirán en los valores de m_ℓ .

Hemos dicho que los orbitales espaciales de Hartree se pueden escribir como el producto de un factor radial, $h_i(r_i)$ por un armónico esférico, $Y_\ell^m(\theta_i, \varphi_i)$

$$g_i = h_i(r_i) Y_\ell^{m_\ell}(\theta_i, \varphi_i) \quad (15 - 90)$$

Por lo tanto, si sumamos las densidades de probabilidad de Hartree para los electrones de una subcapa completa

$$2 \sum_{m_\ell=-\ell}^{\ell} |h_{n\ell}(r)|^2 |Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \varphi)|^2 = 2 |h_{n\ell}(r)|^2 \sum_{m_\ell=-\ell}^{\ell} |Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \varphi)|^2 \quad (15 - 101)$$

El factor 2 que se incluye en la (15 – 101) se debe a que puede haber dos electrones en cada orbital. Eugen Merzbacher demostró que la sumatoria del segundo miembro es igual a $(2\ell+1)/4\pi$. De modo que la suma de las densidades de probabilidad

$$\frac{(2\ell+1) |h_{n,\ell}(r)|^2}{4\pi}$$

es independiente de θ y de φ . Esto implica que

Una capa cerrada tiene una densidad de probabilidad de simetría esférica

Este enunciado se conoce como *teorema de Unsöld*. Si se trata de una capa semicompleta se omite el factor 2 en la (15 – 101). Se puede demostrar que si la capa contiene la mitad del máximo de electrones, su densidad de probabilidad tiene también simetría esférica.

El tratamiento original de Hartree solo contemplaba las funciones espaciales. Aunque respetaba un máximo de dos electrones por cada orbital no contenía ninguna referencia explícita a la necesidad de que las funciones sean antisimétricas para el intercambio de electrones. En 1930 Fock y Slater perfeccionaron el método de Hartree empleando orbitales espín en lugar de orbitales espaciales. Los métodos del campo autoconsistente que emplean una combinación lineal antisimétrica de funciones espín - orbital y funciones espaciales reciben el nombre de *cálculos Hartree – Fock*. La antisimetría que se requiere la proveen los determinantes de Slater de espín – órbita.

Las ecuaciones diferenciales para calcular los orbitales Hartree – Fock tienen la forma general

$$\hat{H}_i^{efect} f_i = \varepsilon_i f_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (15 - 102)$$

f_i es el espín - orbital correspondiente al electrón i , el operador \hat{H}_i^{efect} es el hamiltoniano efectivo para el electrón i y el valor propio ε_i es la energía orbital del electrón i . Debemos hacer notar que el hamiltoniano efectivo de Hartree – Fock contiene términos adicionales al de Hartree debido a que contempla el intercambio de electrones.

A partir de 1950, los orbitales Hartree – Fock se representan como combinaciones lineales de un conjunto completo de funciones conocidas, llamadas *funciones base*. Así, los orbitales espaciales para el átomo de Li se escriben de la forma:

$$f = \sum_i b_i \chi_i \quad g = \sum_i c_i \chi_i \quad (15 - 103)$$

donde las χ_i son ciertos conjuntos completos de funciones, mientras que b y c son los coeficientes del desarrollo a determinar por el método del campo autoconsistente.

El conjunto de funciones base que se emplea con más frecuencia es un conjunto de orbitales de tipo Slater (STO) cuya forma normalizada es

$$\frac{[2\zeta / a_0]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r / a_0} Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \varphi) \quad (15 - 104)$$

El conjunto de todas estas funciones para los que n , ℓ y m_ℓ son enteros y todos los valores de ζ son positivos constituye un conjunto completo. El parámetro ζ recibe el nombre de *exponente orbital*.

En el desarrollo de (15 – 103) se incluye un número apropiado de orbitales de tipo (15 – 104) hasta obtener un orbital Hartree –Fock que dé valores próximos a los resultados experimentales.

Los métodos Hartree – Fock permiten predecir los valores de la energía total en función de la geometría de los sistemas a las que son aplicables, - átomos polielectrónicos, grupos atómicos, pequeñas moléculas⁶ inorgánicas u orgánicas, lo que permite encontrar los estados energéticos de transición, así como el cálculo de los espectros vibracionales. Permiten establecer la distribución de cargas, frecuencias de infrarrojo, polarizaciones e interpretar espectros NMR. También se usan para interpretar espectros de fotoemisión (aunque sólo de manera semicuantitativa).

Para sistema en los que son aplicables los métodos Hartree – Fock se predicen las longitudes de enlace con un error de $\pm 0.03 \text{ \AA}$ y los ángulos de enlace con una diferencia de unos pocos grados. Pero las energías estimadas están casi siempre por debajo de los valores reales. Así, para el helio, el uso de un orbital hidrogenoide $1s$ mediante el método de Hartree Fock, da una energía del estado fundamental de $-77,9 \text{ eV}$, mientras que el valor verdadero es $-79,0 \text{ eV}$. Este error de $1,1 \text{ eV}$ se llama, usualmente, *energía de correlación* y, al igual que en otras energías calculadas mediante el método de Hartree - Fock, se debe a que no se tiene en cuenta las correlaciones instantáneas en el movimiento de los electrones. Debido a sus cargas eléctricas, los electrones se repelen mutuamente y correlacionan sus movimientos para evitar sus proximidades relativas. Este fenómeno se denomina *correlación electrónica*.

15 – 16. Interacción de configuraciones.

El método más común utilizado para mejorar una función de onda de Hartree-Fock es la interacción de configuración. Al calcular la función de onda Hartree-Fock para el estado fundamental de un átomo o molécula, se obtienen también expresiones para los orbitales de estados excitados no ocupados. Se puede demostrar que el conjunto de funciones obtenidas haciendo todas las asignaciones posibles de electrones a los orbitales disponibles constituye un conjunto completo. Por lo tanto, la función de onda verdadera Ψ correspondiente al estado fundamental puede expresarse como

$$\Psi = \sum_j a_j \Psi_{orb,j} \quad (15 - 105)$$

donde $\Psi_{orb,j}$ son las funciones de onda orbitales aproximadas que difieren entre sí en la asignación de los electrones a los orbitales. Cada $\Psi_{orb,j}$ es un determinante de espín-orbital de Slater. Las funciones $\Psi_{orb,j}$ se suelen llamar *funciones de configuración*. Para encontrar los valores de los coeficientes a_j debe utilizarse un procedimiento variacional que minimiza la integral variacional; este tipo de cálculo se llama *interacción de configuración (CI)*.

Para el estado fundamental del helio, el término con el *mayor* coeficiente en la función de onda *CI* será un determinante de Slater con los dos electrones en los orbitales análogos a los $1s$, pero también contribuirán a la función los determinantes de Slater con electrones en los orbitales $2s$, $2p$ y

⁶ Para ciertas moléculas como F_2 , O_3 , nitrocompuestos orgánicos, los métodos Hartree – Fock no dan resultados satisfactorios

de mayor energía. Una función de onda *CI* para el estado fundamental del átomo de helio tiene la forma

$$\Psi = a_1\Psi(1s^2) + a_2\Psi(1s2s) + a_3\Psi(1s3s) + a_4\Psi(2s^2) + a_5\Psi(2p^2) + a_6\Psi(2s3s) + a_7\Psi(3s^2) + \dots$$

donde los a_j son coeficientes numéricos y una función del tipo $\Psi(1s2s)$ indica un determinante de Slater con un electrón en un orbital tipo $1s$ y otro en un orbital tipo $2s$.

Los cálculos *CI* son extremadamente complicados ya que, a menudo, requieren combinaciones lineales de miles o incluso millones de funciones de estado de configuración para obtener una representación precisa de Ψ .

Referencias bibliográficas

Bohm D., (1993): *Quantum Theory*. Dover Pub. Inc. Mineola, New York.

Dirac, P. A. M., (1958): *The Principles of Quantum Mechanics*, 4th. edition, Oxford Science Publications, Oxford University Press, London.

Kemble, E. C.,(1958):*The Fundamental Principles of Quantum Mechanics*. Dover Pub. Mineola, New York.

Levine, I. N., (2000): *Quantum Chemistry* 5th. Edition Prentice – Hall, Upper Saddle River.

Pauling, L. – Bright Wilson Jr, E., (1985): *Introduction to Quantum Mechanics*, Dover Pub. Inc. Mineola, New York.

Szabo, A. – Ostlund, N.S., (1996): *Modern Quantum Chemistry*. Dover Pub. Inc. Mineola, New York.

Cuestionario

- 15 – 1. ¿En qué consiste la aproximación al campo central?
- 15 – 2. ¿En qué consiste el método variacional?
- 15 – 3. Enuncie el llamado *Teorema variacional*. ¿Es realmente un *principio*? Justifique su respuesta.
- 15 – 4. ¿Para qué estados es aplicable el *Teorema variacional*?
- 15 – 5. ¿A qué se llama *integral de solapamiento*?
- 15 – 5. Describa brevemente en qué consiste el método de perturbación.
- 15 – 6. Se suele definir el espín de un electrón como un indicador del sentido de giro de esa partícula alrededor de su eje. Discuta la coherencia de esa definición.
- 15 – 7. ¿Cuál es el enunciado más restringido del principio de exclusión?
- 15 – 8. ¿Cuál es el enunciado más general del principio de exclusión? ¿Para qué sistemas es válido?
- 15 – 9. ¿Qué es un condensado de Bose- Einstein?
- 15 – 10. ¿Cuántas maneras habrá de ubicar 5 electrones en un conjunto de orbitales f ?
- 15 – 11. ¿A qué se llama *multiplicidad de espín electrónico*?
- 15 – 12. Enuncie la regla de máxima multiplicidad de Hund.
- 15 – 13. ¿En qué consiste la regla del Aufbau?

15 – 14. Describa brevemente en qué consiste el método de campo autoconsistente de Hartree – Fock,

15 – 15. Describa brevemente en qué consiste el método de interacción de configuraciones.

Ejercicios y problemas

15 – 1. Calcular la carga nuclear efectiva para un electrón 2p del nitrógeno.

15 – 2. La energía de primera ionización del Li es 5,39 eV. Estime la carga nuclear efectiva para el electrón de valencia del Li.

15 – 3. Suponga que el potencial en una caja unidimensional en la que se mueve una partícula no es cero sino que es $U=bx$ con $b =$ constante. Calcular el efecto sobre la energía de la partícula, suponiendo que ese potencial actúa como una pequeña perturbación.

15 – 4. Calcule la energía de un oscilador armónico cuando es sometido a la pequeña perturbación de un potencial $U = ax^k$, donde a es una constante y (a) k es 3: (b) k es 4.

15 – 5. Escriba la función de onda determinantal normalizada de Slater para el litio en su configuración $1s^2 2s^1$

15 – 6. Escriba los símbolos de términos para las configuraciones del Na y del F en sus estados fundamentales y del C en su configuración excitada $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$

15 – 7. ¿Qué información suministra el símbolo 2F_2 acerca del momento angular de un átomo?

15 – 8. ¿Cuáles de las siguientes transiciones están permitidas en el espectro de emisión normal de un átomo: (a) $2s \rightarrow 1s$ (b) $2p \rightarrow 1s$ (c) $3d \rightarrow 2p$ (e) $4s \rightarrow 4p$? Halladas las transiciones permitidas, escriba los símbolos espectrográficos de los respectivos estados.

15 – 9. ¿Cuántos electrones pueden ocupar los siguientes subniveles de energía: (a) $3s$ (b) $5d$ (c) $6f$ (d) $6h$?

APÉNDICE C

Cálculo de la energía perturbativa del átomo de helio en su estado normal

Al aplicar la Mecánica Cuántica para encontrar la energía del estado basal del átomo de helio mediante el método de perturbación surge una integral que debe ser evaluada

$$I = \iint \frac{e^{-(\rho_1 + \rho_2)}}{\rho_{12}} d\rho_1 d\rho_2 \quad (C-1)$$

$$I = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{e^{-\rho_1 - \rho_2}}{\rho_{12}} \rho_1^2 \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1 d\rho_1 \rho_2^2 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2 d\rho_2 \quad (C-2)$$

Donde los vectores posición ρ_i ($i = 1, 2$) tienen componentes ρ_i, θ_i, ϕ_i en coordenadas polares esféricas y donde

$$\rho_{12} = |\rho_2 - \rho_1| \quad (C-3)$$

La distancia ρ_{12} está vinculada a ρ_1 y ρ_2 por la ley del coseno

$$\rho_{12}^2 = \rho_1^2 + \rho_2^2 + 2\rho_1\rho_2 \cos\gamma \quad (C-4)$$

Siendo γ el ángulo que forman los dos vectores posición. La integración se efectúa sobre todo el espacio en que pueden encontrarse esos vectores.

La integral I se puede evaluar más fácilmente si se orientan los ejes coordenados de modo que el vector ρ_1 esté orientado sobre el semieje positivo z como muestra la figura A-1 (derecha), ya que en ese caso, el ángulo γ entre ambos vectores es igual al ángulo θ_2 . Definimos con $\rho_>$ el valor de ρ que es mayor que ρ_1 y que ρ_2 , con $\rho_<$ al valor de ρ que es menor que ρ_1 y que ρ_2 y con s la relación

$$s \equiv \frac{\rho_<}{\rho_>}$$

De modo que $s \leq 1$. Supongamos que $\rho_1 > \rho_2$

$$s = \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad \text{y} \quad \rho_1 = \rho_>$$

Cuando ρ_1 se encuentra sobre el semieje positivo de z el ángulo γ es igual al ángulo θ_2 y la ecuación (C - 4) toma la forma

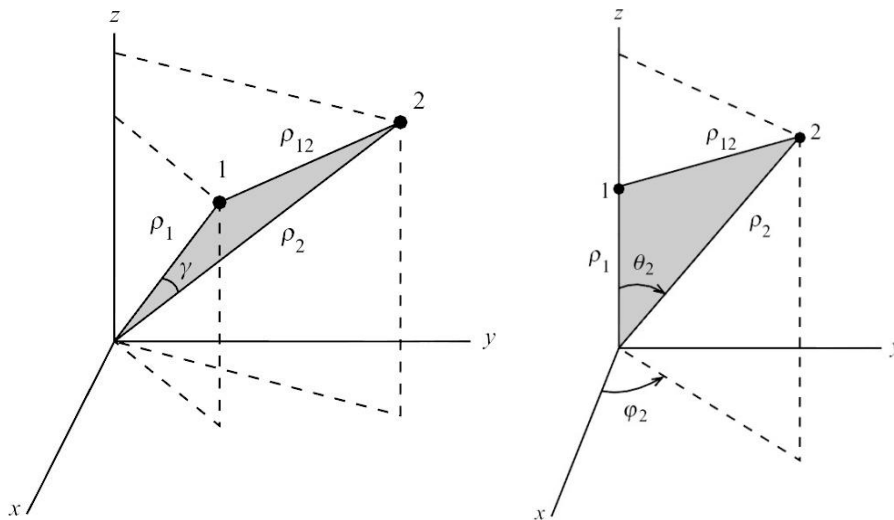


Figura A-1

$$\rho_{12}^2 = \rho_1^2 + \rho_2^2 + 2\rho_1\rho_2 \cos\theta_2 \quad (\text{C} - 5)$$

Que se puede escribir

$$\rho_{12} = (\rho_1^2 + \rho_2^2 + 2\rho_1\rho_2 \cos\theta_2)^{1/2}$$

o

$$\frac{1}{\rho_{12}} = \frac{1}{(\rho_1^2 + \rho_2^2 + 2\rho_1\rho_2 \cos\theta_2)^{1/2}}$$

Como $\rho_1 > \rho_2$, hacemos $\rho_1 = \rho_>$ y sacando factor común $\rho_>$ en el denominador del segundo miembro queda

$$\frac{1}{\rho_{12}} = \frac{1}{\rho_>} \frac{1}{\left(1 + \frac{\rho_2^2}{\rho_2^2} + 2\frac{\rho_1\rho_2}{\rho_1^2} \cos\theta_2\right)^{1/2}}$$

Es decir,

$$\frac{1}{\rho_{12}} = \frac{1}{\rho_>} (1 + s^2 - 2s \cos\theta_2)^{-1/2} \quad (\text{C} - 6)$$

Las integrales sobre θ_1 , ϕ_1 y ϕ_2

$$\int_0^\pi \text{sen}\theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2$$

se evalúan fácilmente dando $8\pi^2$.

Tomando en cuenta este resultado e introduciendo la (A - 6) en la (A - 2) se reemplaza ρ_{12} y

$$I = 8\pi^2 \iint \frac{e^{-(\rho_1+\rho_2)}}{\rho_{12}} d\rho_1 d\rho_2 = 8\pi^2 \iint \frac{e^{-(\rho_1+\rho_2)} \text{sen}\theta_2}{(1+s^2+2s\cos\theta_2)^{1/2}} d\theta_2 d\rho_1 d\rho_2$$

La evaluación de la integral sobre θ_2 da

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \frac{\text{sen}\theta_2}{(1+s^2+2s\cos\theta_2)^{1/2}} d\theta_2 &= \frac{1}{s} (1+s^2-2s\cos\theta_2)^{1/2} \Big|_0^\pi \\ &= \frac{1}{s} [(1+s^2+2s)^{1/2} - (1+s^2-2s)^{1/2}] \\ &= \frac{1}{s} [(1+s) - (1-s)] = 2 \end{aligned} \tag{C-7}$$

De modo que la ecuación (1) se reduce a

$$I = 16\pi^2 \iint \frac{e^{-(\rho_1+\rho_2)}}{\rho_>} \rho_1^2 \rho_2^2 d\rho_1 d\rho_2 \tag{C-8}$$

Esta integral se puede escribir de la forma

$$\begin{aligned} I &= 16\pi^2 \int_0^\infty e^{-\rho_1} \rho_1^2 \left[\frac{1}{\rho_1} \int_0^{\rho_1} e^{-\rho_2} \rho_2^2 d\rho_2 + \int_{\rho_1}^\infty e^{-\rho_2} \rho_2^2 d\rho_2 \right] d\rho_1 \\ &= 16\pi^2 \int_0^\infty e^{-\rho_1} \rho_1 \left\{ 2 - (\rho_1^2 + 2\rho_1 + 2) \right\} + \rho_1(\rho_1 + 1)e^{-\rho_1} \} d\rho_1 = 16\pi^2 \left(\frac{5}{8} + \frac{5}{8} \right) \end{aligned}$$

Por lo que el resultado final es

$$I = \iint \frac{e^{-(\rho_1+\rho_2)}}{\rho_{12}} d\rho_1 d\rho_2 = 20\pi \tag{C-9}$$

Pero la ecuación de la energía de perturbación es

$$E' = \frac{Ze^2}{2^5 \pi^2 a_0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{e^{-\rho_1 - \rho_2}}{\rho_{12}} \rho_1^2 \sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 d\rho_1 \rho_2^2 \sin\theta_2 d\theta_2 d\varphi_2 d\rho_2$$

Como las integrales valen $20\pi^2$, resulta

$$E' = \frac{Ze^2}{2^5 \pi^2 a_0} \times 20\pi^2 = \frac{5}{8} Z \frac{e^2}{a_0} = \frac{5}{8} ZE_h \quad (\text{A} - 10)$$

XVI. UNIONES QUÍMICAS

16 – 1. El enlace covalente

Uno de los principales problemas con los que se enfrentaron los químicos de principios del siglo XX fue el de encontrar una explicación para la estabilidad de las moléculas. En el caso de los compuestos iónicos, la energía de cohesión de sus cristales se podía interpretar adecuadamente mediante el concepto clásico de atracción eléctrica entre iones con carga opuesta. Pero el problema subsistía para todas aquellas sustancias que formaban moléculas discretas en el estado gaseoso o para aquellas sustancias sólidas que no mostraban carácter iónico. Para poder interpretar la interacción entre todos los átomos desde el punto de vista de la interacción eléctrica de cargas positivas y negativas, se postularon distintas teorías acerca de la formación de dipolos permanentes o inducidos, interacciones dipolo – dipolo, fuerzas de van der Waals, de London, etc. Sin embargo, todos los cálculos fallaban cuando se trataba de moléculas formadas por átomos iguales. En el caso del H_2 , por ejemplo, los cálculos clásicos indicaban que el enlace entre los dos átomos de hidrógeno debía ser más débil de lo que en realidad es, con lo cual la molécula H_2 sería inestable.

El advenimiento de la Mecánica Cuántica puso en un segundo plano las interacciones eléctricas y puso el mayor énfasis en calcular las energías de los átomos individuales que forman las moléculas y luego calcular la energía de la molécula misma. De esta manera la explicación radicaba en lo siguiente:

Una molécula será más estable que los átomos que la forman si su energía es menor que la suma de las energías de los átomos individuales.

Precisamente, esa diferencia entre las energías es una medida de la intensidad del enlace en la molécula.

Para el caso del átomo de hidrógeno, la ecuación de Schrödinger suministra un método exacto para el cálculo de las energías del átomo, tanto en su estado fundamental como en los estado excitados, pero para el caso de las moléculas, si bien la formulación del problema es fácil, su cálculo detallado es complicado y, a veces, imposible.

El más sencillo agregado estable de partículas con más de un núcleo que se conoce es el ión molécula de hidrógeno, H_2^+ . Esta especie, descubierta por Joseph John Thomson al estudiar los

rayos catódicos, es medianamente estable en el estado gaseoso y cada partícula está formada por dos núcleos, generalmente dos protones, y un electrón interactuando con ambos.

Obviamente, cuanto mayor es el número de partículas en movimiento tanto más se dificulta el problema. Estas imposibilidades hacen que se deba recurrir a diversas aproximaciones para poder encontrar los valores de las energías moleculares. Algunos métodos para el cálculo de energías moleculares parten de una aproximación que tiene un cierto sustento teórico — como la de Born - Oppenheimer, que veremos más adelante — y a partir ella hacen un desarrollo para obtener dichas energías. Tales métodos se denominan métodos *ab initio*. Otros métodos tratan de encontrar los valores de energía planteando ecuaciones puramente empíricas. Estos métodos se llaman *empíricos*. Entre esos dos tipos de métodos límites hay una amplia gama de métodos intermedios que, con la ayuda de las computadoras modernas, permiten encontrar no sólo los valores de las energías moleculares sino predecir longitudes de enlace y geometrías moleculares.

Al postular descripciones aproximadas del sistema, se pueden dilucidar algunos aspectos de la naturaleza del enlace químico. Hay dos maneras principales de afrontar este problema, el *método del enlace de valencia (EV)*, desarrollado principalmente por Walther Heitler y Fritz London, John Slater y Linus Pauling y el *método del orbital molecular (OM)* desarrollado por Friedrich Hund y Robert Mulliken.

El método del enlace de valencia parte de la base que para formar un enlace químico se requieren dos electrones. De esta manera el método centra su estudio en el comportamiento de *un par electrónico*. El método sitúa a los electrones de una molécula en orbitales atómicos y a partir de allí construye la función de onda molecular que permita el “intercambio” de pares de electrones de valencia entre los orbitales atómicos de los átomos intervinientes.

El método del orbital molecular considera la estructura de la molécula aislada y dice que esta estructura debe tener un conjunto de niveles de energía como los tiene el átomo de hidrógeno. Este método sitúa a todos los electrones de la molécula en estos niveles, observando el principio de Pauli para obtener así la descripción de la estructura electrónica molecular.

La teoría de los orbitales moleculares es quizás más adecuada desde el punto de vista estético, pero debido a que no hace hincapié en un enlace químico localizado, muchos químicos prefieren el método del enlace valencia ya que este método ofrece un esquema más gráfico de la situación.

La distinción entre ambas teorías fue marcada en sus comienzos pero, a través de sucesivos refinamientos en ambas, cualquier diferencia entre ellas es más imaginaria que real.

Notemos que partiendo de concepciones diferentes se llega, mediante aproximaciones adecuadas a los mismos resultados, de modo que la molécula no es como dice una teoría o la otra, ya que en ese caso los resultados darían valores diferentes.

Desde el punto de vista práctico la teoría del orbital molecular funciona de manera más sencilla, pues no es fácil determinar a priori estructuras covalentes en moléculas más complicadas que la del H₂.

16 – 2. Estructura electrónica de moléculas

El caso más sencillo de analizar es el de las moléculas diatómicas. Conocer la estructura electrónica de una molécula implica conocer

$$\hat{H} \Psi_i = E_i \Psi_i$$

Para ello debe poder escribirse el hamiltoniano para todas las interacciones

$$H = T_{\text{Núcleo - Núcleo}} + T_{\text{Electrónicas}} + U_{\text{Internuclear}} + U_{\text{Electrones - Núcleo 1}} + U_{\text{Electrones - Núcleo 2}} + U_{\text{Interelectrónicas}}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} Z_{\alpha} Z_{\beta} \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i > j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (16 - 1)$$

El primer término del segundo miembro representa la energía cinética de los núcleos, el segundo la energía cinética de los electrones, el tercero la energía potencial debida a la interacción entre los núcleos, el cuarto la energía potencial debida a la interacción entre los electrones y los núcleos y el último, la energía potencial debido a la interacción electrónica.

La función de onda dependerá de las coordenadas de los núcleos (q_{α}) y de las coordenadas de los electrones (q_i). De modo que puede escribirse

$$\Psi = \Psi(q_i, q_{\alpha}) \quad (16 - 2)$$

En el caso de moléculas pequeñas, se podría resolver la ecuación con cierta precisión. Para ello hay que introducir la ecuación (16 – 1) en la (16 – 2). Las complicaciones que pueden surgir en su resolución se obvian recurriendo a la *aproximación de Born – Oppenheimer*.

Como los núcleos son más pesados que los electrones, su movimiento es relativamente lento; el movimiento electrónico es lo suficientemente rápido como para ajustarse a cualquier variación en la posición de los núcleos. Por lo tanto, los movimientos nucleares, rotacionales y vibracionales de las moléculas deben analizarse como un problema aparte. Precisamente en esto consiste la aproximación de Born – Oppenheimer: en considerar primero el problema del movimiento electrónico suponiendo que las distancias internucleares y la orientación relativa de los núcleos son parámetros y determinar posteriormente las distancias internucleares.

Utilizando la aproximación de Born - Oppenheimer, se intenta lograr la resolución de la (16 – 2) mediante la separación de la función en dos componentes, una que se refiere al problema electrónico, en el que se consideran *fijos* los núcleos. De ella se obtiene una *función de las coordenadas nucleares*; y a partir de esto, se estudia el *problema nuclear*.

Por lo tanto, considerando a los núcleos fijos se puede omitir el primer término del segundo miembro de la ecuación (4 - 1) que representa la energía cinética nuclear, de manera que el hamiltoniano aproximado se reduce a

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} Z_{\alpha} Z_{\beta} \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (16-3)$$

El término

$$\sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} Z_{\alpha} Z_{\beta} \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (16-4)$$

corresponde a la repulsión nuclear y lo podemos representar mediante $U_{N,N}$, de modo que la ecuación anterior se puede escribir

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} + U_{N,N} \quad (16-5)$$

Los primeros tres términos del segundo miembro de esta ecuación constituyen el hamiltoniano puramente electrónico de la molécula, al que podemos representar mediante \hat{H}_{el} . De esta manera llegamos a una ecuación de Schrödinger aproximada que incluye la repulsión nuclear

$$(\hat{H}_{el} + U_{N,N})\Psi = E\Psi \quad (16-6)$$

6)

La aproximación consiste en considerar que las distancias internucleares $r_{\alpha\beta}$ *no son variables sino que se mantienen constantes*. Obviamente, como son posibles infinitas configuraciones nucleares, para cada una de ellas habría que resolver la ecuación de Schrödinger (16 - 6) con lo que se obtendría un conjunto de funciones de onda electrónicas — y las energías electrónicas correspondientes — para cada estado molecular distinto. De aquí se concluye que las funciones de onda (aproximadas) y las energías electrónicas dependen *paraméricamente* de la configuración nuclear.

Las variables de la ecuación de Schrödinger (16 - 6) son las coordenadas electrónicas. La cantidad $U_{N,N}$ es independiente de estas coordenadas y para cada configuración nuclear es constante. Se puede demostrar que la omisión de un término constante K del hamiltoniano no afecta a sus funciones de onda propias, sino que simplemente modifica cada valor propio de la energía en una cierta cantidad K . Así pues, al omitir $U_{N,N}$ de la (16 - 6) se obtiene

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (16-7)$$

en la cual $E_{el} = E - U_{N,N}$.

En la práctica se recurre a lo siguiente: Se hace una conjetura sobre la descripción de Ψ_{el} sobre la base de parámetros nucleares — esto es, suponiendo que la distancia entre los núcleos tiene un determinado valor fijo — y se trata de resolver la ecuación de Schrödinger. Luego se ajustan los parámetros nucleares para hacer mínimo el valor de la integral $E_{approx} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr / \int \Psi^* \Psi dr$. Luego se van adicionando funciones de prueba que van acercando cada vez más los cálculos al valor correcto de la energía en el estado fundamental, el que se obtiene a partir del espectro molecular.

Si se representa la energía electrónica, incluyendo la repulsión nuclear, para un estado enlazante de una molécula diatómica en función de la distancia internuclear R , se obtienen gráficos como el de la Figura 4 – 1.

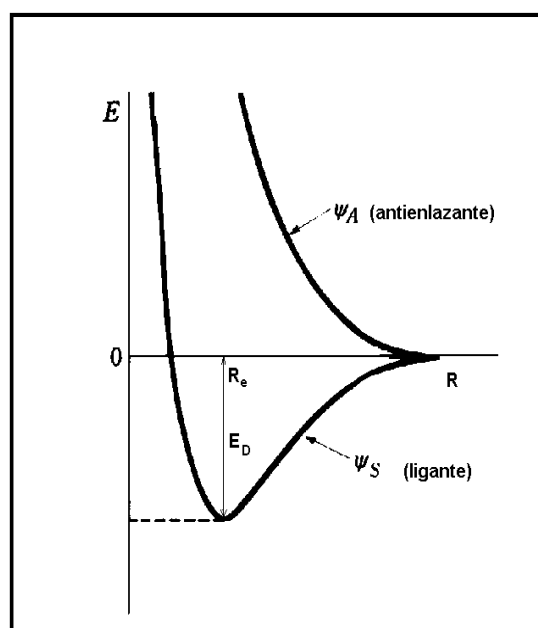


Figura 16 – 1. Representación gráfica de la energía de una molécula diatómica en función de la distancia internuclear.

En $R = 0$ la repulsión internuclear hace que E tienda a infinito. El mínimo de la curva corresponde a la energía de disociación, E_D , ya que es la energía requerida para separar los átomos llevando la distancia R que los separa a un valor infinito. El valor de R_e corresponde a la distancia para la cual la molécula tiene máxima estabilidad y se llama *distancia internuclear de equilibrio*⁷⁴. Debemos tener en cuenta que debido a las aproximaciones realizadas y al no tomar en cuenta las energías de rotación y vibración de los núcleos, $E_D = E(\infty) - E(R_e)$ difiere de la energía de disociación experimental.

La curva superior del diagrama corresponde a un estado excitado y no conduce a una molécula estable ya que carece de mínimo. La molécula en ese estado se disocia de inmediato en sus átomos componentes.

⁷⁴ Un sistema es estable cuando su energía tiene un mínimo, distinto de cero.

16 – 3. El método del orbital molecular

La teoría del orbital molecular comienza por considerar un sistema en el que, en la molécula estable, los núcleos están en sus posiciones de equilibrio y analiza la forma en que los electrones se asocian de alguna manera a todos los núcleos para poder describirlos mediante funciones de onda. El procedimiento — que es análogo al que se usa para sistemas atómicos — puede resumirse como sigue:

1. Cada electrón se coloca en un estado de energía molecular, u *orbital molecular*, que se describe mediante números cuánticos apropiados. El orbital molecular será polinuclear, esto es, estará asociado con todos los núcleos atómicos presentes en la molécula, y la función de onda para el orbital tendrá el mismo significado físico que tiene para átomos sencillos; es decir, $\Psi^2 d\tau$ es proporcional a la probabilidad de encontrar el electrón en un volumen dado $d\tau$ del espacio.

2. Cada función de onda molecular corresponde a valores de energía definidos, y la suma de las energías individuales de los electrones en los orbitales moleculares, después de corregir las interacciones entre ellos, representa la energía total de la molécula.

3. Se aplica el principio del *Aufbau*; los electrones se introducen uno a uno en los orbitales moleculares, llenándose primero por completo el orbital molecular de más baja energía. Como cada electrón puede tener espín $+\frac{1}{2}$ ó $-\frac{1}{2}$, por el principio de exclusión de Pauli, cada orbital molecular puede tener un máximo de dos electrones a condición que sus espines sean opuestos.

Los orbitales moleculares se pueden obtener por varios métodos, uno de ellos es conocido como *combinación lineal de orbitales atómicos* (CLOA).

Considérese una molécula diatómica homonuclear, es decir, dos átomos idénticos unidos por un enlace de un par de electrones. (Aunque los dos átomos sean idénticos, será conveniente distinguir los dos núcleos, representando la molécula por A — B).

Aunque, en general, la ecuación de Schrödinger para un sistema que contiene más de un electrón no puede resolverse completamente para dar funciones de onda exactas que describan el comportamiento de los electrones en la molécula, es posible idear la forma de estas funciones con la ayuda de la intuición química y matemática y también con la experiencia previa. En la molécula A—B puede suponerse que en la vecindad del átomo A un electrón estará influido solamente por el núcleo A y los electrones a él asociados. La función de onda ϕ_A , que describe el electrón en esta situación corresponde a la función de onda atómica que se obtendría para un átomo aislado A. De la misma manera, otra función de onda ϕ_B describirá el comportamiento del electrón cuando está próximo al núcleo B. Estos son casos extremos, pues, en general el electrón estará bajo la influencia de los dos núcleos A y B. Puede suponerse que una aproximación adecuada o “proyecto” de orbital molecular sea una combinación lineal de los orbitales atómicos ϕ_A y ϕ_B , es decir,

$$\Psi = N [c_A \phi_A + c_B \phi_B]$$

donde N es una constante de normalización, elegida de tal forma que $\int \Psi^2 d\tau$ extendida a todo el espacio sea igual a la unidad, y c_A y c_B son coeficientes numéricos. Si las funciones ϕ_A y ϕ_B son soluciones de una ecuación de onda, la combinación lineal de ellas también lo es.

El paso siguiente consiste en encontrar los valores de c_A y c_B que conduzcan a la solución más satisfactoria, es decir, aquella que más se aproxima al verdadero orbital molecular, lo cual se puede realizar usando el método variacional. Se puede escribir un gran número de funciones de onda aproximadas $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$, dando diferentes valores a c_A y c_B . Asociada con cada una de esas funciones habrá una energía correspondiente E_1, E_2, \dots, E_n . Como la condición de estabilidad es que la energía de la molécula debe ser menor que la suma de las energías de los átomos que la forman, y cada una de las funciones ϕ_A y ϕ_B actúan como “función de prueba” será condición necesaria que cualquier combinación lineal de ellas de una energía asociada menor a la que corresponde a ϕ_A y ϕ_B por separado. Además, la aproximación más cercana a la verdadera función de onda será la combinación que dé la menor energía. Esto significa que al aplicar la combinación lineal a la molécula A—B la energía E que se obtenga debe presentar un mínimo con respecto a c_A y c_B .

Dado que los átomos A y B son iguales, la ecuación para encontrar el valor mínimo deberá resultar de alguno de los casos: $c_A = c_B$ o $c_A = -c_B$, de modo que son posibles dos combinaciones lineales:

$$\Psi_+ = N c_A [\phi_A + \phi_B]$$

y

$$\Psi_- = N c_A [\phi_A - \phi_B]$$

La función Ψ_+ da una distribución de carga en la que está reforzada la densidad electrónica en la región situada entre los núcleos. Esto provoca un “apantallamiento” más efectivo entre los núcleos lo que reduce la repulsión entre los mismos y, al disminuir la energía del conjunto respecto de la de los átomos separados, lleva consigo la formación de un enlace. El enlace que une a los átomos A y B se describe, pues, por la función Ψ_+ que se llama *orbital molecular “enlazante”*. Se dice que este orbital molecular se ha formado por la superposición de los dos orbitales atómicos representados por ϕ_A y ϕ_B .

Un examen detallado de la expresión de la energía asociada con la función Ψ_+ indica que solamente se produce la combinación efectiva de las funciones ϕ_A y ϕ_B si

- (a) representan estados de energía semejantes,
- (b) se superponen en considerable extensión y
- (c) tienen la misma simetría con respecto al eje molecular A—B.

Si no se cumplen estas condiciones, los coeficientes c pueden tener valores muy pequeños, y las funciones de onda correspondientes contribuirán muy poco en la combinación lineal.

La función Ψ_- se llama *orbital “antienlazante”*, ya que representa un estado de mayor energía, en el que los electrones han sido desplazados de la región internuclear.

La energía del orbital molecular antienlazante es mayor que la de los orbitales atómicos de tal manera que, si fuera posible, el electrón del orbital antienlazante volvería al orbital atómico más estable, de menor energía. Esto tendrá tanto más importancia cuanto más compleja sea la molécula que se analice, en la que los electrones puedan ocupar ambos orbitales moleculares de enlace y antienlace. La presencia de un electrón en un orbital antienlazante introduce un factor que se opone a la formación de una molécula estable.

Para simplificar la manera de expresar las ecuaciones y los cálculos, se suelen utilizar las unidades atómicas. Mediante ellas se refieren las distancias, las cargas eléctricas, las energías y las masas al radio de Bohr, la carga del electrón la energía del electrón en el estado fundamental del hidrógeno y la masa del electrón, respectivamente. En este sistema se le asigna valor unitario a

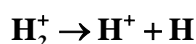
$$a_0 \text{ (radio de Bohr} = 5,2918 \times 10^{-11} \text{ m)}$$

$$e \text{ (carga del electrón} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C)}$$

$$E_h \text{ (energía del átomo de hidrógeno en el estado fundamental)} = \text{Hartree: } e^2/4\pi\epsilon_0 a_0 = 4,35744 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Además se le asigna valor unitario a \hbar

Como ya se ha dicho, el sistema hidrogenoide más simple lo constituye el ión – molécula de hidrógeno, un sistema de dos núcleos y un electrón, que si bien no se encuentra aislado y no forma sales estables $\text{H}_2^+ \text{X}^-$, aparece en altas concentraciones en descargas eléctricas en gas hidrógeno, lo que permite estudiar con facilidad sus espectros y sus propiedades cinéticas. La energía de disociación



es de 2,75 eV y la distancia de enlace $\text{H} - \text{H}^+$ es de 0,106 nm o sea 2,003 a_0 (prácticamente el doble del radio de Bohr)

Expresado en *unidades atómicas* el hamiltoniano para el ión molécula de hidrógeno con la aproximación de Born – Oppenheimer toma la forma

$$\hat{H}_{\text{H}_2^+} = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}$$

donde r_a es la distancia del electrón al átomo H_a y r_b es la distancia al átomo H_b . La ecuación

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

se resuelve con bastante exactitud, — ya que es una molécula hidrogenoide — obteniéndose un valor para el orbital $1s_{a,b}$

$$1s_{ab} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a,b}}$$

No obstante, como la adición de más electrones requiere la introducción de aproximaciones, es de interés ver como funciona un método simple de orbitales moleculares para el H_2^+ .

En el enfoque del orbital molecular se supone que la función de onda del H_2^+ es una combinación lineal de estos dos orbitales atómicos.

$$\Psi_{H_2^+} = N[c_A(1s_A) + c_B(1s_B)]$$

o, si la función está normalizada

$$\Psi_{H_2^+} = c_1(1s_A) + c_2(1s_B)$$

donde $1s_A$ y $1s_B$ representan a las funciones de onda normalizadas $1s$ asociadas con los protones A y B y las constantes c_1 y c_2 tienen que evaluarse por el método de las variaciones. Dicha función de onda se conoce como *función CLOA*, ya que es una *combinación lineal de orbitales atómicos*.

Los valores de la energía (aproximada) se obtienen de

$$E_{approx} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

Resolviendo la ecuación se encuentran dos valores para la energía que se designan con E_g y E_u y por lo tanto se corresponden dos funciones de onda Ψ_g (simétrica) y Ψ_u (antisimétrica)

Los subíndices g y u provienen de las palabras alemanas “*gerade*” (apareado) y “*ungerade*” (no apareado), y se refieren a las importantes propiedades de simetría de las funciones de onda. Un orbital se dice que es simétrico (*gerade*) si la función de onda no cambia cuando se reemplazan las coordenadas x, y, z del electrón por $-x, -y, -z$, es decir, cuando cualquier punto del orbital se refleja en el punto medio o centro de simetría; por el contrario, un orbital es asimétrico (*ungerade*) si la función de onda cambia de signo cuando las coordenadas x, y, z se reemplazan por $-x, -y, -z$.

Las funciones de onda son del tipo

$$\Psi_g = \frac{1}{[2(1+S)]^{1/2}} [(1s_A) + (1s_B)]$$

$$\Psi_u = \frac{1}{[2(1-S)]^{1/2}} [(1s_A) - (1s_B)]$$

en las que S es una integral llamada “integral de solapamiento”.

Las densidades de probabilidad electrónica a lo largo de la línea de los dos núcleos se representan en la Figura 16 – 2 mediante trazo continuo en comparación con las densidades de probabilidad que se esperan para dos átomos de hidrógeno separados en el estado 1s (líneas punteadas).

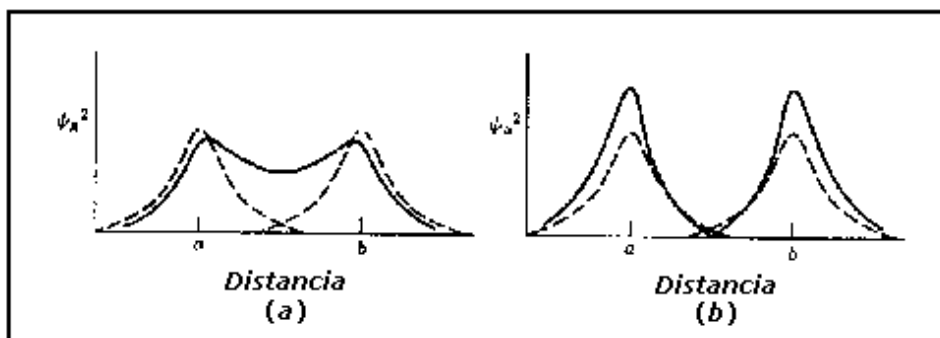


Figura 16 – 2. Densidades de probabilidad electrónica para el ión molécula de hidrógeno.

Los cuadrados de las funciones de onda muestran que la densidad electrónica aumenta entre los núcleos con Ψ_g y disminuye con Ψ_u . El enlace químico se debe, precisamente, a la acumulación de densidad electrónica entre los protones cuando se eleva al cuadrado la función Ψ_g . Como este orbital es simétrico alrededor del eje internuclear recibe el nombre de orbital *sigma* y como está balanceado (gerade) y formado por dos orbitales 1s, se designa $\sigma_g 1s$.

Cuando para el ion molécula de hidrógeno se representan los valores de E_g en función de $r_{a,b}$ se obtiene una curva del tipo de la Figura 16 – 3.

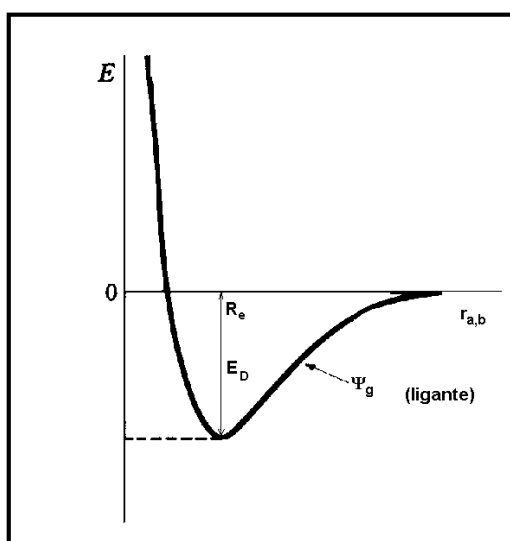


Figura 16 – 3. Representación gráfica de E_g en función de $r_{a,b}$

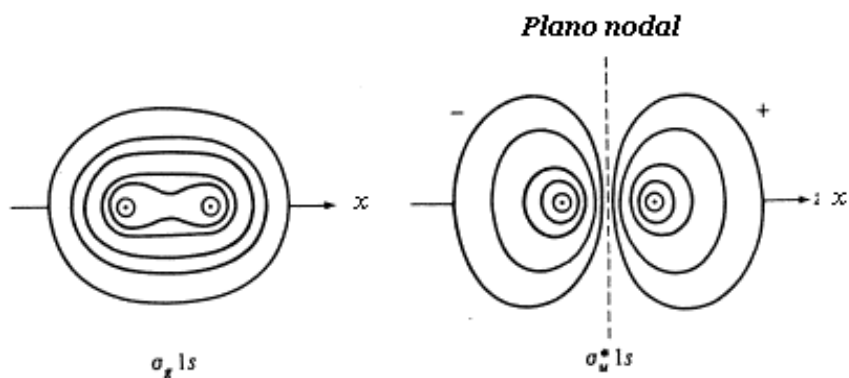


Figura 16 – 4. Contornos de $|\Psi|$ para los orbitales moleculares $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$. Las superficies de contorno tridimensionales se generan por rotación de estas figuras en torno al eje x

En lo que respecta a la función de onda Ψ_u la molécula se disocia de inmediato y por esta razón este orbital molecular recibe el nombre de *orbital antienlazante*. Este orbital antienlazante si bien es simétrico respecto del eje internuclear presenta dos lóbulos separados por un plano nodal; (Figura 16 – 4) respecto del cual la función de onda cambia de signo; y se designa como orbital $\sigma_u^* 1s$, El símbolo * que sigue a la notación de un orbital indica que ese orbital es antienlazante.

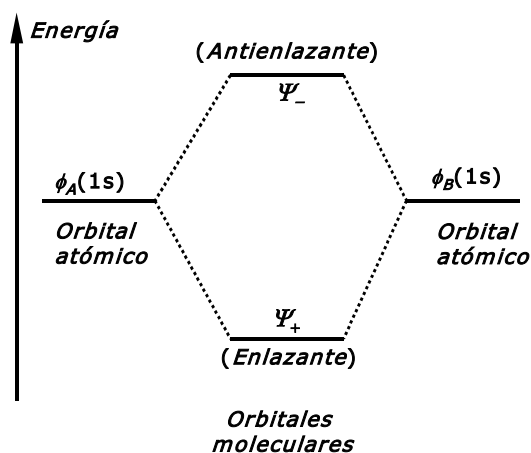


Figura 16 – 5. Energías de orbitales moleculares en relación a las de los orbitales atómicos constituyentes

Los valores que se obtienen mediante la aproximación *CLOA*, comentada más arriba, difieren de los experimentales: la distancia internuclear calculada, R_e , es de $0,132 \text{ nm}$ (la real es $0,106 \text{ nm}$) y el valor calculado de la energía de disociación es de $1,77 \text{ eV}$ (el valor real es $2,75 \text{ eV}$).

Los cálculos pueden mejorarse añadiendo más términos a las funciones de onda y empleando el método de variación a fin de evaluar más parámetros de ajuste. La función de prueba tiene que cumplir con las condiciones de contorno: cuando $R = 0$ el ión molécula de hidrógeno se asimila al catión He^+ y, por lo tanto la función de onda vale e^{-2r} . En cambio cuando $R = \infty$, la función de onda es la del átomo de hidrógeno.

La aproximación se pudo mejorar más en 1928 cuando Boris N. Finkelstein y G. E. Horowitz⁷⁵ introduciendo una carga nuclear efectiva $Z_{EFFECT} = k$ de modo que esta sea función de la distancia entre los protones

$$k = k(R)$$

Al minimizar la energía en función de la distancia internuclear encontraron para esta un valor de $0,106 \text{ nm}$. Mediante esta mejora se obtiene un valor teórico para la carga nuclear efectiva Z_{efect} de $1,228$ ⁷⁶. Pero el valor de E_D calculado teóricamente es de $2,25 \text{ eV}$, que dista bastante del valor de la energía de disociación que se obtiene experimentalmente ($2,75 \text{ eV}$)

Para mejorar aún más la función de onda por el método aproximado se puede hacer una combinación lineal con un orbital $2p$ (de acuerdo con la regla de selección, dada en la Sección 14 – 8, según la cual el valor de ℓ debe cambiar en ± 1)

$$\Psi_{H_2^+} = [(1s_A) + (2p_{ZA})] + [(1s_B) + (2p_{ZB})]$$

Si suponemos que introducimos un orbital p a cada átomo, el aumento de carga negativa entre los núcleos estabiliza más a la molécula (Figura 16 – 6)

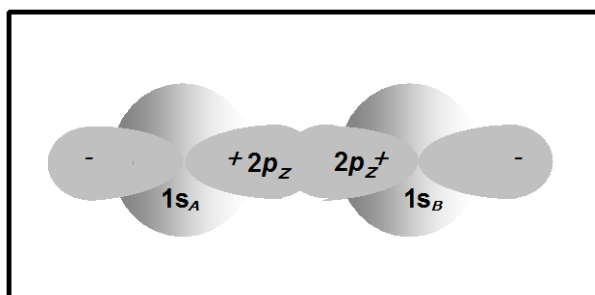


Figura 16 – 6. Efecto estabilizante de los orbitales p sobre una molécula

Un orbital, como $1s_A + \alpha(2p_Z)_A$, que resulta de la combinación de dos orbitales atómicos sobre un mismo átomo se dice que es un *orbital híbrido*.

De acuerdo con el principio variacional, al agregar más funciones de prueba la energía calculada se aproxima más a los valores experimentales y también las distancias teóricas se aproximan a las distancias internucleares reales.

Mediante este método se obtiene un valor de $2,01 a_0$ para la distancia de equilibrio entre los núcleos y un valor de $2,70 \text{ eV}$ para la energía de disociación.

⁷⁵ Finkelstein, B. N. – Horowitz, G. E; “Über die Energie des He-Atoms und des positiven H_2 -Ions im Normalzustande”, *Z. Phys.*, 48, 118, 1928.

⁷⁶ El hecho de que la carga nuclear efectiva sea un 8,6% menor que la carga nuclear indica que el electrón pasa mucho más tiempo entre ambos núcleos que moviéndose alrededor de ellos.

Si bien agregando más términos la aproximación mejora, hay un límite en el cual por más que se agreguen términos al orbital híbrido, no se logra una mayor aproximación, ya que si bien disminuye la energía potencial del sistema aumenta la energía cinética de los electrones. (Esta restricción se justifica por el llamado *teorema cuántico del virial* que vincula valores medios de la energía cinética con la energía potencial)

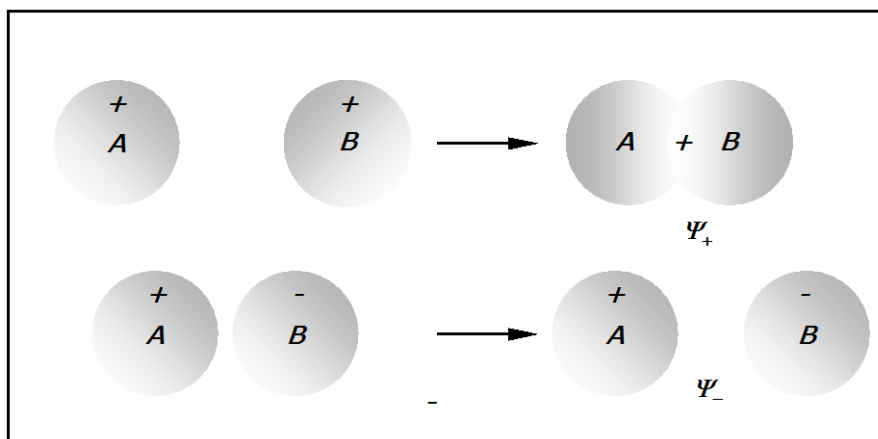


Figura 16 – 7. Combinación de orbitales atómicos s para formar orbitales moleculares. Los contornos de igual probabilidad se dan en la Figura 16 – 4.

En la figura 16 – 7 están representados los orbitales moleculares de enlace y antienlace y su relación con los orbitales atómicos $1s$. Vale la pena reiterar que cada superficie que aparece en la figura representa simplemente la región en que con más probabilidad se encuentra el electrón; la máxima dentro de tales superficies se verifica, usualmente, la máxima “densidad electrónica”. (La representación de los orbitales atómicos con signos positivos y negativos es de utilidad para elegir las combinaciones correctas de simetría)

Así como los orbitales moleculares formados por combinación lineal de los orbitales atómicos $1s$ se llaman $\sigma 1s$ y $\sigma^* 1s$, la combinación de dos orbitales atómicos $2s$ producirá los orbitales moleculares $\sigma 2s$ y $\sigma^* 2s$; éstos dos orbitales moleculares tendrán mayor energía que los orbitales $\sigma 1s$, ya que están formados a partir de orbitales atómicos de mayor energía. Se observa que estos orbitales son simétricos con respecto al eje de la molécula A—B, siendo éste un aspecto característico de los orbitales σ .

Analícemos la combinación de orbitales atómicos tipo p para formar orbitales moleculares. Debemos recordar dos hechos importantes acerca de los orbitales p ; primero que, para un número cuántico principal dado, hay tres orbitales p equivalentes, p_x , p_y y p_z , los cuales son mutuamente perpendiculares. En segundo lugar, las dos mitades de los orbitales p tienen signo matemático opuesto; un lóbulo es positivo y el otro negativo. Cuando se combinan los orbitales dispuestos en la dirección del eje imaginario que une ambos núcleos, llamémoslos p_x (Figura 16 – 8) se obtienen orbitales moleculares de enlace y antienlace que se representan por $\sigma_g p$ y $\sigma_u^* p$. La combinación de orbitales p ubicados perpendicularmente al eje que une los núcleos produce, sin embargo, orbitales moleculares de formas muy diferentes, ya que en este caso ambos lóbulos del orbital p , se superponen. El orbital de enlace consta de dos “nubes electrónicas de carga” concentradas en la

región de penetración; y ubicadas por encima por debajo del plano nodal que contiene al eje molecular. La Figura 16 – 9 (arriba) muestra una sección transversal a través de estas “penetraciones”. La forma del orbital de antienlace (Figura 4 – 9 abajo) revela un característico alejamiento de los electrones de la región internuclear, de tal forma que la repulsión entre los núcleos es mayor; este orbital tiene un contenido mayor de energía que el enlazante.

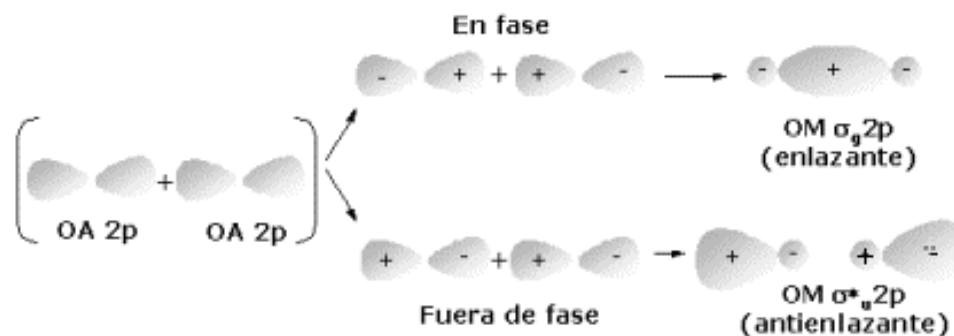


Figura 16 – 8. Posibles combinaciones lineales de orbitales atómicos $2p$ en la dirección del eje que une a ambos núcleos.

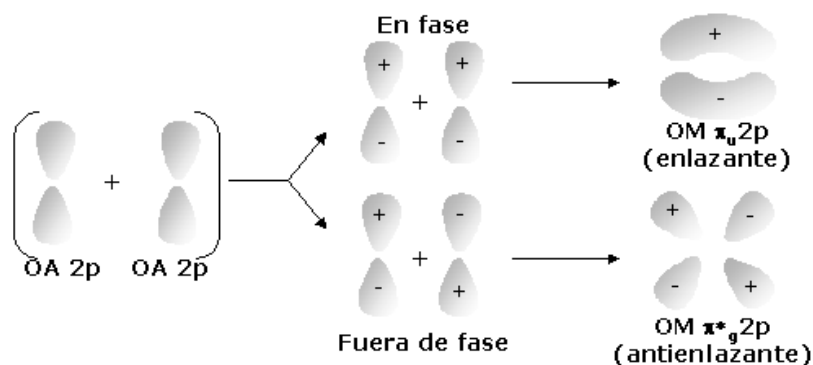


Figura 16 – 9. Posibles combinaciones lineales de orbitales atómicos $2p$ perpendiculares la dirección del eje que une a ambos núcleos.

Los orbitales que tienen la misma energía y son descritos por funciones de onda que sólo difieren en su orientación espacial son “orbitales degenerados”. Así, los $\pi 2p$ son orbitales doblemente degenerados, ya que existen dos orbitales de igual energía ($\pi_u 2p_y = \pi_u 2p_x$); los orbitales $\pi^* 2p$ son también doblemente degenerados ($\pi_g^* 2p_y = \pi_g^* 2p_x$). La figura 4 – 9 (arriba) muestra que si un punto del orbital $\pi 2p$ se refleja en el centro, el signo de la función cambia; por eso, Ψ se escribe como Ψ_u . Una reflexión análoga en el *centro de simetría* del orbital $\pi^* 2p$ (abajo) muestra que el signo de la función no cambia; por tanto, en este caso Ψ se escribe como Ψ_g .

Conviene asociar los orbitales moleculares con un nuevo número cuántico λ , que está relacionado con el número cuántico m_l de los orbitales atómicos. La componente del momento angular del electrón con respecto al eje internuclear es $\lambda h/2\pi$, donde λ toma los valores 0, +1, +2,

..., etc. Los orbitales moleculares del tipo σ tienen $\lambda = 0$, y los orbitales moleculares tipo π , $\lambda = 1$. La combinación de los orbitales atómicos d da orbitales moleculares δ , para los que $\lambda = 2$. Estos orbitales δ parecen orbitales “ π -dobles”, que tienen dos planos nodales con intersección en el eje molecular.

Antes de discutir la disposición de los electrones (y aplicar el principio del *aufbau* a las moléculas) en moléculas distintas que el ion molécula de hidrógeno, debemos clasificar los orbitales moleculares de acuerdo a sus energías. Estas energías han sido determinadas por observaciones espectroscópicas.

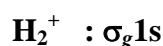
Para cada molécula, los tamaños y energías de los orbitales moleculares varían al cambiar la distancia internuclear. Además, varían con la naturaleza de las moléculas, cuanto mayor es la carga nuclear de una molécula diatómica homonuclear, el orbital molecular $\sigma_g 1s$ es más compacto. Debido a estas variaciones no hay un ordenamiento regular de los orbitales moleculares sino que se producen entrecruzamientos tales como los que se verifican para las energías de los orbitales atómicos. Todo orbital enlazante se llena antes que el correspondiente orbital antienlazante y en cada orbital pueden coexistir dos electrones. Al avanzar en la Clasificación Periódica, se van completando las configuraciones electrónicas según el siguiente orden de energías crecientes

$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_u 2p_x = \pi_u 2p_y < \sigma_g 2p < \pi_g^* 2p_x = \pi_g^* 2p_y < \sigma_u^* 2p$$

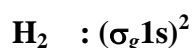
16 – 4. Moléculas diatómicas homonucleares

De acuerdo con lo indicado en el último párrafo de la sección anterior, se puede utilizar el orden creciente de energías de los orbitales moleculares para determinar las configuraciones electrónicas más estables de moléculas homonucleares diatómicas. Con ligeras excepciones este modelo funciona bien. La Figura 16 – 10 muestra un esquema de energías crecientes para orbitales atómicos y moleculares.

Para el ion molécula de hidrógeno la configuración más estable es



La molécula de hidrógeno contiene un electrón más que el ion molécula de hidrógeno y en el estado fundamental este electrón adicional se encuentra también en el orbital $\sigma 1s$ dando la configuración



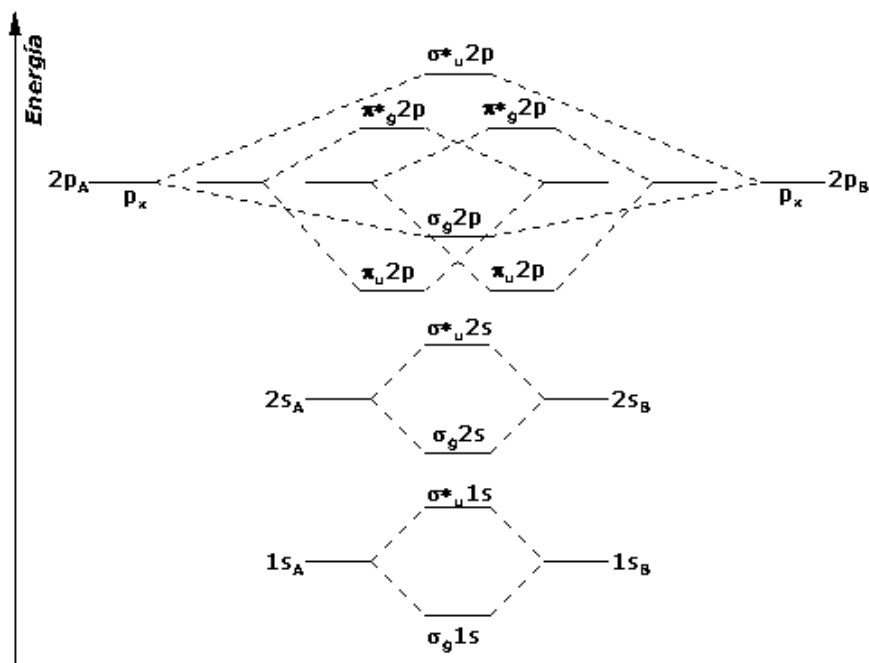


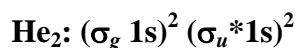
Figura 16 – 10. Energías de orbitales atómicos y moleculares y formación de los *OM* inferiores a partir de *OA*.

La especie diatómica homonuclear He_2^+ tiene 3 electrones. La construcción de la función de onda por el método del orbital molecular nos lleva a una configuración para el estado de energía más baja



Esto es, hay dos electrones en un orbital enlazante (con espines opuestos) y un electrón en un orbital antienlazante, lo que permite esperar un enlace neto. Efectivamente, esta especie ha sido observada espectroscópicamente y tiene una energía de disociación de 3,0 eV.

Al aplicar el método del orbital molecular para la molécula de He_2 se deben disponer a los cuatro electrones en los dos *OM* de energía más baja. Esto da lugar a la configuración del estado fundamental



La función de onda *OM* se obtiene mediante un determinante de Slater de cuatro filas y cuatro columnas. Los dos electrones antienlazantes $\sigma_u^* 1s$ tienen mayor energía que los dos electrones enlazantes $\sigma_g 1s$, por lo que no se debe esperar un enlace neto ni un estado electrónico fundamental estable. Esto está de acuerdo con la experiencia.

Si se representa la energía electrónica en función de la distancia R que separa a ambos átomos de He en el estado fundamental, se obtiene una curva de energía similar a la curva superior de la Figura 4 – 1.

Sin embargo, la curva tiene un ligero mínimo para un valor de R relativamente grande, lo que implica que, para valores de R relativamente grandes, existe una atracción muy débil. Si bien a temperatura ambiente la concentración de He_2 en cualquier masa de ese gas es despreciable, a temperaturas muy bajas esa débil atracción es la que posibilita la licuación del helio. Es así que a temperaturas del orden de 10^{-3} K se forman moléculas de He_2 en estado fundamental muy débilmente enlazadas ($E_D = 10^{-7} \text{ eV}$)

Cuando dos átomos de $\text{He } 1s^2$ se acercan, el requisito de antisimetría da lugar a una aparente repulsión de Pauli entre el electrón con espín α de un átomo y el electrón con espín α del otro átomo; y de modo semejante para los electrones con espín β . Al irse acercando los átomos de He , disminuye la densidad de probabilidad electrónica en la región entre los núcleos (y un correspondiente aumento de la densidad de probabilidad en las regiones fuera de los núcleos) y los átomos se repelen.

Se puede intentar formar configuraciones electrónicas para el estado fundamental del Li_2 , por combinación lineal de los orbitales $2s$ correspondientes al estado fundamental de dos de esos átomos. Se obtiene así un orbital molecular $(\sigma_g 2s)^2$ enlazante. El proceso puede esquematizarse



En la práctica, cuando se hace referencia al estado fundamental, no es necesario designar explícitamente los electrones de la capa interna, en este caso de la capa K , sino que solo hay que tomar en consideración los electrones de la capa externa, llamados *electrones de valencia*. Es por ello que la configuración del Li_2 en el estado fundamental se abrevia



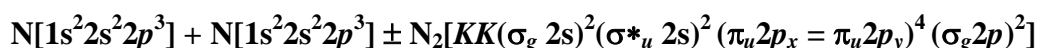
La molécula de Li_2 es estable en el modo de agregación gaseoso, tiene una energía de disociación de $1,14 \text{ eV}$ y una distancia internuclear de $0,2672 \text{ nm}$.

Las moléculas de otros metales alcalinos tienen configuraciones análogas a la del Li_2 . Así, para el Na_2 la configuración es $(KKLL) (\sigma_g 3s)^2$, la del K_2 es $(KKLLMM) (\sigma_g 4s)^2$, etc. En el caso del catión Li_2^+ , este es estable pero menos que la molécula neutra. Su energía no es la mitad debido a que no hay repulsión electrónica.



Si se intenta combinar dos átomos de Be en el estado fundamental mediante el método del orbital molecular se encuentra que la disposición de los ocho electrones es $\text{Be}_2 [KK(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2]$. En este caso — al igual que en el caso de la molécula de He_2 comentado anteriormente — no se debe esperar un enlace neto ni un estado electrónico fundamental estable

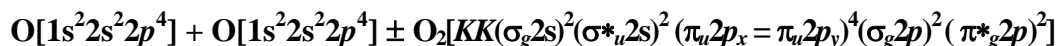
Para el N_2 , la formación de la configuración del estado fundamental es



Observamos que hay 6 electrones en orbitales enlazantes lo que “explica” el triple enlace.

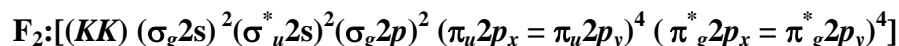
La molécula de P_2 tiene una configuración análoga pero con las capas internas K y L completas

La molécula de O_2 tiene 16 electrones y, de acuerdo con el diagrama de la Figura 4 – 8, la configuración del estado fundamental se formaría según



Sin embargo, en el caso particular del O_2 , la espectroscopia muestra que el orbital molecular $\sigma_g 2p$ tiene una energía ligeramente inferior a la del $\pi_u 2p$ por lo que debería precederlo en la expresión de la configuración. En esa configuración hay seis electrones enlazantes y dos electrones antienlazantes, estos últimos ubicados cada uno de ellos en un OM cumpliendo la regla de máxima multiplicidad de Hund, es decir ambos con espín $+\frac{1}{2}$. Esta ubicación explica el paramagnetismo del O_2 . La teoría del orbital molecular predice un doble enlace entre los átomos, uno σ y el otro π , lo que está de acuerdo con su alto valor de D_e . En efecto, mientras que para el enlace simple F—F la energía de disociación es de 1,7 eV para el doble enlace O=O es de 5,2 eV.

La configuración de la molécula de flúor es



Los 4 electrones $\pi_u 2p$ se “compensan” con los 4 electrones $\pi_g^* 2p$, de manera que hay un solo enlace formado por los electrones del orbital ($\sigma_g 2p$).

El neón tendría una configuración



Observamos que hay tantos electrones enlazantes como antienlazantes. Por lo tanto la molécula Ne_2 no es estable.

Problema:

1. Para el ión molécula de hidrógeno (H_2^+) la teoría del orbital molecular establece que la función de onda resulta de una combinación lineal de los respectivos orbitales atómicos. Indicando con A a la función Y_{1sA} del orbital A y con B a la función Y_{1sB} del orbital B, la función de onda resultante puede escribirse $\Psi_{\pm} = N(A \pm B)$. Normalice la función Ψ_+ .

Solución:

Se requiere encontrar el valor de N que haga

$$\int \Psi_+^* \Psi_+ d\tau = 1$$

Para ello reemplazamos las funciones de onda bajo el signo integral por la combinación lineal recordando que las orbitales atómicas son funciones reales y que están normalizadas.

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = N^2 \left(\int A^2 d\tau + \int B^2 d\tau + \int AB d\tau \right)$$

y como A y B están normalizadas

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = N^2(1+1+2S)$$

para que la integral sea igual a 1, se debe cumplir

$$N = \frac{1}{[2(1+S)]^{1/2}}$$

que es el factor de normalización buscado.

Nota: se puede demostrar que

$$S = \int AB d\tau = \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right] e^{-R/a_0}$$

donde la distancia internuclear R es 106 pm y a_0 el radio de Bohr. Efectuando los cálculos se encuentra que S , también llamada integral de superposición o de solapamiento, vale 0,585. De modo que el factor de normalización N vale 0,562

16 – 5. Moléculas diatómicas heteronucleares.

Si los dos núcleos de una molécula diatómica son diferentes, se pierde parte de la simetría característica de las moléculas homonucleares. Al desaparecer el centro de simetría entre los núcleos carece de sentido aplicar la designación g y u de los orbitales, los que se identifican solamente mediante las letras σ , π , δ , etc.

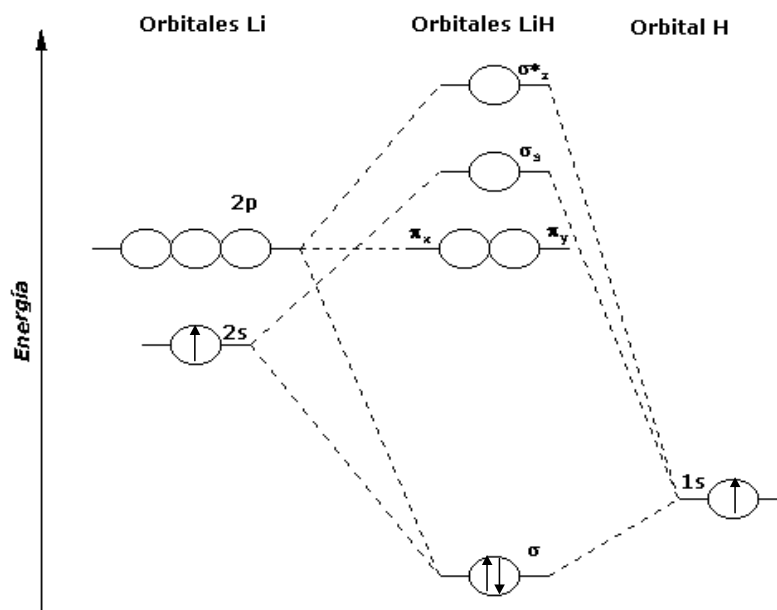


Figura 4 – 11 Energías orbitales relativas en el LiH.

La partícula heteronuclear más simple es HeH^+ formada por dos núcleos diferentes y dos electrones. La ecuación de Schrödinger para este sistema no puede separarse. Sin embargo, utilizando el método de las variaciones se ha calculado con bastante aproximación el valor de la energía de disociación, 1,89 eV, al igual que la distancia de enlace, 0,143 nm.

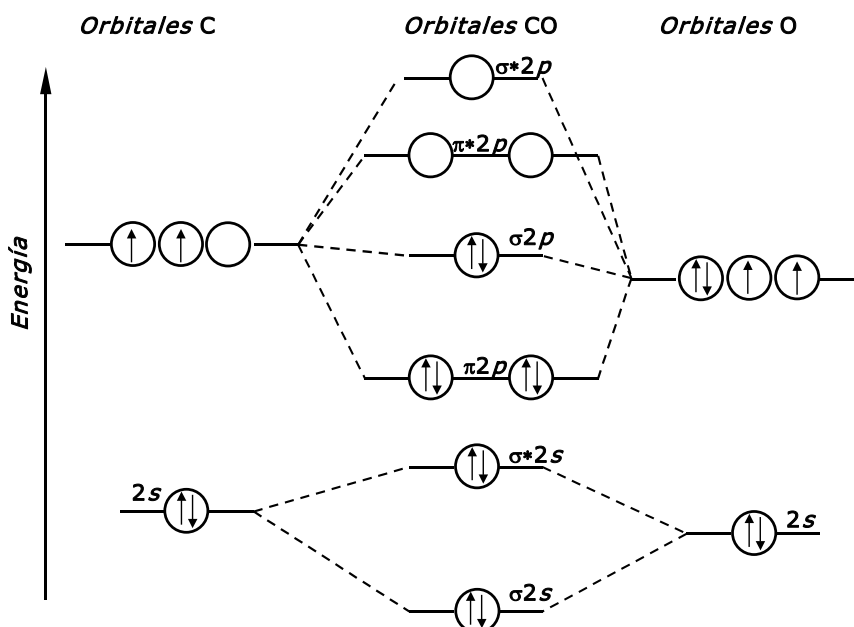


Figura 4 – 12 Energías orbitales relativas en el CO

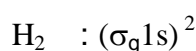
Para que se forme un enlace covalente entre moléculas heteronucleares se impone el cumplimiento de ciertas condiciones que posibiliten la combinación efectiva de los orbitales

atómicos: que las energías de los orbitales atómicos no sean demasiado diferentes; que los orbitales se superpongan lo suficiente y que tengan las mismas propiedades de simetría respecto del eje que une ambos núcleos.

Las Figuras 4 – 11 y 4 – 12 muestran las energías orbitales relativas en la formación de moléculas diatómicas heteronucleares.

16 – 6. Métodos para estimar orbitales moleculares

Hemos visto que para el H_2 , la configuración electrónica más estable es



La función de onda tiene que ser antisimétrica de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. Una forma práctica de escribirla es mediante el determinante de Slater

$$\Psi_{H_2}^{MO} = cte \begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1) & \bar{\sigma}_g 1s(1) \\ \sigma_g 1s(2) & \bar{\sigma}_g 1s(2) \end{vmatrix} = cte \left| \sigma_g 1s(1) \bar{\sigma}_g 1s(2) \right| = cte [1s_a(1) + 1s_b(1)] \cdot [1s_a(2) + 1s_b(2)]$$

Esta es la aproximación del Orbital Molecular. La esencia de esta aproximación es que sitúa a los electrones de una molécula en orbitales moleculares que se extienden sobre toda la molécula. Planteada así, hay buena concordancia con las distancias internucleares que se encuentran experimentalmente pero, en general, las energías de disociación calculadas teóricamente tienen valores más bajos que los reales. Para el caso del H_2 la concordancia con los valores experimentales es

	Valores teóricos	Valores experimentales
R_e	0,732 Å	0,742 Å
D_e	3,49 eV	4,75 eV

La aproximación del OM se puede mejorar por el método del orbital híbrido pero hay un límite comentado en la Sección 16 – 4. Mientras que en el método del orbital híbrido la aproximación se logra escribiendo la función de onda como un solo determinante, hay otro método, el de la *interacción de configuraciones* (CI) en el que la función se escribe como una suma de determinantes. Por ejemplo

$$\Psi_{H_2} = cte \begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1) & \bar{\sigma}_g 1s(1) \\ \sigma_g 1s(2) & \bar{\sigma}_g 1s(2) \end{vmatrix} + cte \cdot \begin{vmatrix} \sigma_u^* 1s(1) & \bar{\sigma}_u^* 1s(1) \\ \sigma_u^* 1s(2) & \bar{\sigma}_u^* 1s(2) \end{vmatrix}$$

El método de la interacción de configuraciones permite llegar a los valores más aproximados posibles a los experimentales.

16 – 7. El método enlace - valencia

En las secciones anteriores discutimos métodos aproximados de obtener soluciones apropiadas de la ecuación de Schrödinger para las moléculas. Considerábamos el esqueleto (formado por los núcleos atómicos, o núcleos más electrones de las capas más internas) y calculábamos los niveles de energía molecular que podían ser ocupados por los electrones. Estos niveles u orbitales moleculares se obtenían tomando una combinación lineal adecuada de los orbitales atómicos.

En ésta sección describiremos otro procedimiento de aproximación, *el método enlace - valencia*. Si bien restringiremos la discusión a moléculas diatómicas sencillas, como el ion molécula de hidrógeno y la molécula de hidrógeno, el método se aplica a moléculas más complicadas tales como el dióxido de carbono y el benceno.

La ecuación de Schrödinger para el ion molécula de hidrógeno H_2^+ es:

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r_A} + \frac{e^2}{r_B} - \frac{e^2}{R} \right) \Psi = 0$$

o, en unidades atómicas

$$\nabla^2\Psi + 2 \left(E + \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \Psi = 0$$

Esta ecuación difiere de la dada para el átomo de hidrógeno, en que la expresión de la energía potencial U contiene ahora tres términos, $-e^2/r_A$ y $-e^2/r_B$ — debidos a la atracción que ejerce el electrón sobre los núcleos A y B —, y e^2/R , debido a la repulsión internuclear. En la figura 16 – 13 se muestra un esquema de las distancias entre las partículas.

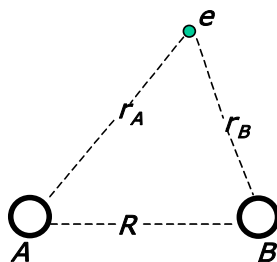


Figura 16 – 13 El ion molécula de hidrógeno. A y B representan los dos protones y e el único electrón

Cuando en este sistema los dos núcleos están muy separados, se pueden considerar dos posibles estructuras: en una el electrón está completamente asociado con el núcleo de hidrógeno A , siendo el núcleo B un simple protón (representaremos esta estructura como $H_A H_B^+$, siendo Ψ_I la función de onda que la describe); en la otra estructura el electrón está completamente asociado con el núcleo B y le asignamos una función de onda Ψ_{II} , que describe la estructura $H_A^+ H_B$. Las dos estructuras corresponden a estados de igual energía, y si los núcleos estuviesen a una distancia infinita, darían una descripción exacta de la onda electrónica estacionaria asociada con el protón A o con el protón B . Sin embargo, cuando los dos núcleos se aproximan bastante, no hay una estructura adecuada que describa la situación. Por lo tanto supondremos que se puede obtener una descripción mejor mediante una combinación lineal de Ψ_I y Ψ_{II} , de modo que la función de onda aproximada que describe a la molécula sea

$$\Psi = C_I \Psi_I + C_{II} \Psi_{II}$$

Puesto que Ψ_I y Ψ_{II} representan estados de igual energía, deben contribuir al valor de Ψ de igual manera. Se puede demostrar que en este caso hay dos combinaciones lineales posibles:

$$\Psi_+ = \frac{1}{[2(1+S)]^{1/2}} [\Psi_I + \Psi_{II}]$$

$$\Psi_- = \frac{1}{[2(1-S)]^{1/2}} [\Psi_I - \Psi_{II}]$$

en las que $S = \int \Psi_I^* \Psi_{II} d\tau$. Como $\Psi_I \neq \Psi_{II}$ si suponemos que la integral está normalizada su valor (delta de Kronecker) es cero, por lo que podemos aproximar a

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I + \Psi_{II})$$

y

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I - \Psi_{II})$$

El factor $1/\sqrt{2}$ es un valor aproximado de la constante de normalización, la cual asegura que $\int \Psi^2 d\tau$ extendida a todo el espacio es igual a uno. Ahora bien: la densidad de la nube de carga es proporcional a Ψ^2 ; por tanto

$$\Psi_+^2 = \frac{1}{2} (\Psi_I^2 + \Psi_{II}^2 + 2\Psi_I \Psi_{II})$$

mientras que

$$\Psi_-^2 = \frac{1}{2} (\Psi_I^2 + \Psi_{II}^2 - 2\Psi_I \Psi_{II})$$

Encontramos así que la función Ψ_+ describe un estado en el cual la densidad de carga es mayor que la suma de las densidades de carga separadas, $\frac{1}{2}(\Psi_I^2 + \Psi_{II}^2)$, siendo la diferencia $2\Psi_I\Psi_{II}$. Las distribuciones de estas densidades de carga son enteramente análogas a las que se muestran en la Figura 16 – 2, estando representada la densidad de las funciones Ψ_I^2 y Ψ_{II}^2 por líneas de trazos, y las Ψ_+^2 y Ψ_-^2 por líneas continuas. También se puede representar Ψ_+^2 y Ψ_-^2 por líneas de igual densidad electrónica, dando una imagen como la que se indica en la Figura 16 – 4. Los diagramas de la Figura 4 – 2 muestran claramente que para la función Ψ_+^2 el aumento de densidad de carga electrónica, asociado con esta combinación lineal, se concentra en la región comprendida entre los núcleos (diagrama de la izquierda), mientras que la nube de carga queda fuera de esta región en la combinación Ψ_-^2 (diagrama de la derecha).

La figura 16 – 14 muestra la variación de la energía con la distancia internuclear. La función Ψ_+ evidentemente está asociada con el estado estable o fundamental” del ion molécula H_2^+ , ya que la curva presenta un mínimo de energía para una distancia internuclear (o “longitud de enlace”) de r_0 . La curva designada por Ψ_- muestra un aumento continuo de energía cuando los núcleos se aproximan entre sí; en otras palabras, muestra que no se forma ninguna molécula estable.

Podemos resumir ahora lo que sucede cuando un protón se aproxima a un átomo de hidrógeno. Cuando los núcleos están muy separados, la energía electrónica será la correspondiente a un electrón en un átomo de hidrógeno sencillo, pero a medida que los núcleos se aproximan entrarán en juego las fuerzas electrostáticas (culombianas) de atracción entre el electrón y los protones y de repulsión entre los protones. Por eso, un aumento de la densidad de carga electrónica en la región que separa los protones disminuirá la repulsión protón – protón. En general, la formación de un enlace químico se puede asociar con el aumento de la densidad de carga electrónica entre los átomos unidos.

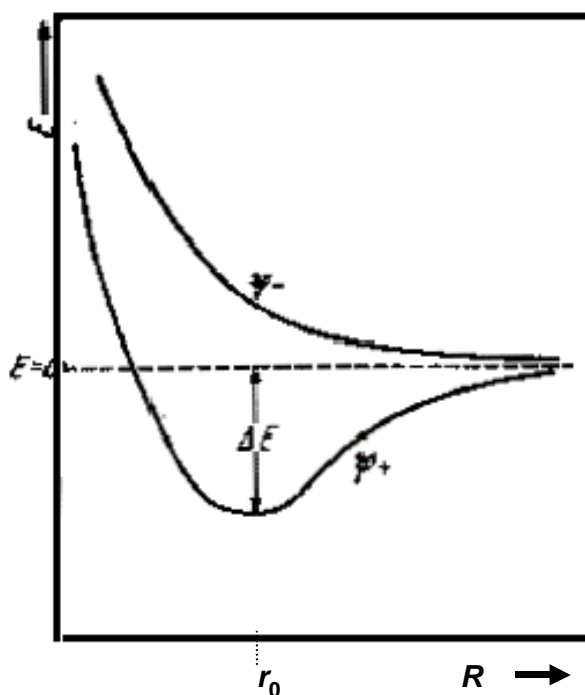


Figura 16 – 14. Ion molécula de hidrógeno: variación de la energía con la distancia internuclear

En el caso del ion molécula de hidrógeno, tanto el método del orbital molecular como el de enlace - valencia conducen a los mismos valores de energía y longitud de enlace, ya que Ψ_I representa una estructura en la que el electrón está asociado únicamente con el núcleo A, es un orbital atómico de A e idéntico a uno de los orbitales atómicos componentes (Ψ_A) del método CLOA; análogamente, Ψ_{II} es idéntico a Ψ_B . Ambos métodos emplean la técnica de combinación lineal, pero el método enlace - valencia considera “estructuras” hipotéticas, mientras que en la aproximación del orbital molecular se destaca el papel del orbital molecular enlazando a ambos núcleos. La diferencia entre los dos métodos es más notable cuando se consideran moléculas con más electrones, pues entonces las funciones de onda componentes de las combinaciones lineales ya no son iguales.

16 – 8. El método del enlace - valencia y la molécula de hidrógeno⁷⁷

En la ecuación de Schrödinger para la molécula de hidrógeno, el término energía potencial U es el siguiente:

$$-e^2/r_{a1} - e^2/r_{b1} - e^2/r_{a2} - e^2/r_{b2} + e^2/R_{AB} + e^2/r_{12}$$

donde las distancias r_{a1} , etc., son las que se indican en la figura 16 – 15. Los cuatro términos negativos corresponden a la atracción de los electrones 1 y 2 con los protones A y B y los dos términos positivos a la repulsión entre protón y protón y electrón y electrón.

Cuando los núcleos A y B están muy separados, tenemos una estructura $H_{A1} + H_{B2}$, donde H_{A1} representa el electrón 1 asociado con el núcleo A, y H_{B2} al electrón 2 asociado con el núcleo B. Este sistema de dos átomos de hidrógeno se puede describir por una función de onda Ψ_I . Una descripción igualmente buena es la suministrada por una estructura en la que el electrón 2 está asociado con el núcleo A, y el electrón 1 con el núcleo B (ya que los dos electrones no se pueden distinguir) y este estado $H_{A2} + H_{B1}$ está descrito por la función de onda Ψ_{II} . Cuando los átomos se aproximan, sus ondas estacionarias se interfieren y originan un nuevo movimiento ondulatorio, que según Heitler y London, se puede describir como una combinación lineal de Ψ_I y Ψ_{II} ; es decir,

$$\Psi = N(C_I \Psi_I + C_{II} \Psi_{II})$$

De nuevo Ψ_I y Ψ_{II} representan estados de igual energía y tendrán la misma importancia en la combinación lineal. En efecto, $C_I = \pm C_{II}$; por consiguiente,

$$\Psi_+ = N C_I (\Psi_I + \Psi_{II})$$

$$\Psi_- = N C_I (\Psi_I - \Psi_{II})$$

⁷⁷ Por su importancia histórica, el método de Heitler London para la molécula del H_2 se da en el Apéndice C.

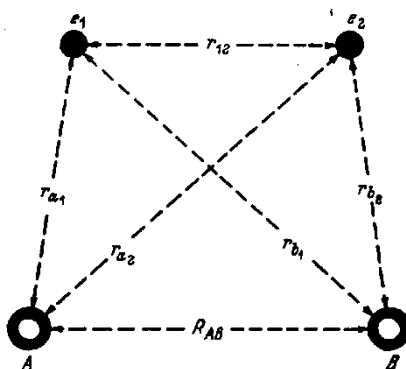
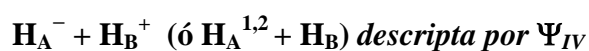
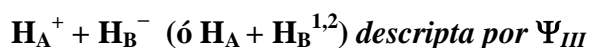


Figura 16 – 15. Molécula de hidrógeno; distancias entre los electrones e_1 y e_2 y los núcleos A y B

Una representación de la energía frente a R_{AB} presenta un mínimo para la combinación Ψ_+ , que corresponde a la formación de la molécula. La energía de disociación (3,14 eV) y la longitud del enlace (0,87 Å) calculados son comparables, a grosso modo, con los valores determinados experimentalmente de 4,7466 eV y 0,74116 Å. Se puede mejorar el método de Heitler–London considerando dos estructuras adicionales en las que ambos electrones están unidos a un mismo átomo; estas estructuras son las formas iónicas



donde $\mathbf{H}_A^{1,2}$ representa el núcleo A con dos electrones ligados a él. En este caso, Sidney Weinbaum usó la función

$$\Psi = \Psi_I + \Psi_{II} + c(\Psi_{III} + \Psi_{IV})$$

y aplicó el método de variación para determinar el valor de la constante c , que da el estado de menor energía. Estos cálculos dan para $c = 0,158$ una energía de disociación de 4,03 eV y una longitud de enlace de 0,757 Å.

16 – 9. Comparación de los métodos del orbital molecular y de enlace - valencia

Ahora podemos comparar la descripción de la molécula de hidrógeno por los métodos del orbital molecular y enlace - valencia, para lo cual debemos examinar con más detalle las funciones de onda componentes. Consideremos primero el método del orbital molecular. Si despreciamos la repulsión entre los electrones, la probabilidad de encontrar el electrón 1 en un volumen $d\tau_1$ ($= \Psi_1^2 d\tau_1$) es independiente de la probabilidad de encontrar el electrón 2 en un volumen $d\tau_2$ ($= \Psi_2^2 d\tau_2$); por tanto, la probabilidad de que el electrón 1 esté en el volumen $d\tau_1$, mientras simultáneamente el electrón 2 esté en el volumen $d\tau_2$, es el producto de las probabilidades individuales ($= \Psi_1^2 d\tau_1 \cdot \Psi_2^2 d\tau_2$).

De esta manera, la función de onda Ψ_+ , que describe la molécula, viene dada por el producto $\Psi_1 \Psi_2$, es decir, el producto de las funciones de los electrones individuales. Hemos visto en el tratamiento del orbital molecular que la función de onda para un electrón de enlace de una molécula está dada por la suma de los orbitales atómicos. Así,

$$\Psi_1 = \phi_{A(1)} + \phi_{B(1)}$$

donde $\phi_{A(1)}$ y $\phi_{B(1)}$ representan sistemas en los que el electrón 1 está asociado con los núcleos A y B, respectivamente (simplificamos las expresiones la constante de normalización y los coeficientes C_A y C_B). Análogamente, para el electrón 2,

$$\Psi_2 = \phi_{A(2)} + \phi_{B(2)}$$

Por tanto, la función de onda molecular es

$$\begin{aligned} \Psi_+ &= \Psi_1 \Psi_2 = (\phi_{A(1)} + \phi_{B(1)})(\phi_{A(2)} + \phi_{B(2)}) \\ &= [\phi_{A(1)} \phi_{A(2)} + \phi_{B(1)} \phi_{B(2)} + \phi_{A(1)} \phi_{B(2)} + \phi_{B(1)} \phi_{A(2)}] \end{aligned} \quad (16-8)$$

El término $\phi_{A(1)} \phi_{A(2)}$ representa una estructura en la que los dos electrones están sobre el núcleo A, dando lugar a los iones H_A^- y H_B^+ , mientras que $\phi_{B(1)} \phi_{B(1)}$ representa la forma iónica $H_A^+ H_B^-$.

En el método enlace - valencia cada una de las funciones que toma parte en la combinación lineal representa una disposición especial de protones y electrones, de tal manera que Ψ_I , por ejemplo, se refiere a la estructura en la que los electrones 1 y 2 están asociados con los núcleos A y B, respectivamente. De nuevo la probabilidad de que el electrón 1 esté próximo al núcleo A y simultáneamente el electrón 2 se encuentre sobre el núcleo B viene dada por producto de las probabilidades individuales, de modo que Ψ_I se puede escribir como $\phi_{A(1)} \phi_{B(2)}$ y Ψ_{II} como $\phi_{A(2)} \phi_{B(1)}$. Por tanto, para la combinación lineal tenemos:

$$\Psi_+ = \phi_{A(1)} \phi_{B(2)} + \phi_{A(2)} \phi_{B(1)} \quad (16-9)$$

La ecuación (16 - 9) difiere de la (16 - 8) en que no tiene los términos “iónicos” $\phi_{A(1)} \phi_{A(2)}$ y $\phi_{B(1)} \phi_{B(2)}$. La teoría enlace - valencia (de Heitler - London) supone que estas estructuras no son importantes debido a que la repulsión entre electrones reducirá la probabilidad de que ellos se encuentren juntos sobre el mismo núcleo. Por otra parte, la teoría del orbital molecular desprecia el efecto de la repulsión interelectrónica y da el mismo peso a los términos iónicos y no iónicos (es decir, covalentes). Es evidente que ninguno de los dos métodos puede dar resultados adecuados a menos que sean modificados convenientemente, ya que cada uno de ellos considera condiciones límites. Se puede demostrar que cuando se mejoran los dos métodos “convergen” y, finalmente, llegan a ser equivalentes. Las modificaciones implican el empleo de funciones de onda más elaboradas y, por consiguiente, cálculos más detallados.

A partir de 1960, el desarrollo de las computadoras le permitió a Clemens J. Roothaan y colaboradores desarrollar una función con 80 términos que permitió una buena aproximación al valor experimental de la energía. Posteriormente Wlodzimierz Kolos y Lutoslaw Wolniewicz desarrollaron una función de 147 términos sobre la base de un estudio no adiabático de la molécula de hidrógeno y que desechando la aproximación de Born – Oppenheimer incluían términos correspondientes a los niveles vibratorios de los núcleos así como correcciones relativistas. De esta manera obtuvieron no sólo un valor de la energía del estado fundamental con error relativo del orden de 10^{-5} sino que, además, pudieron calcular con bastante exactitud las energías de los estados excitados de la molécula de H_2 .

16 – 10. Resonancia

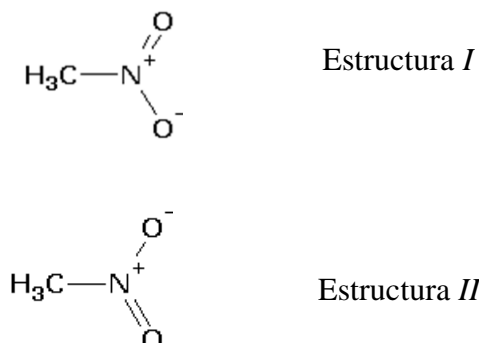
Hasta aquí hemos tratado de evitar el uso de la palabra “resonancia”, que ha estado por mucho tiempo asociada con la teoría enlace - valencia. Hemos descrito la molécula de hidrógeno por una función de onda que es la combinación lineal de las funciones Ψ_I y Ψ_{II} , cada una de las cuales define una estructura o estado hipotético, es decir, $H_{A1} H_{B2}$ y $H_{A2} H_{B1}$. El estado real de la molécula se describe como el de un híbrido de resonancia de los estados representados por Ψ_I y Ψ_{II} , o más simplemente, se dice que hay resonancia entre las estructuras $H_{A1} H_{B2}$ y $H_{A2} H_{B1}$. El peligro de usar esta terminología reside en que es casi imposible evitar el dar la impresión de que las estructuras hipotéticas tienen una existencia molecular real. En el caso señalado, las estructuras $H_{A1} H_{B2}$ y $H_{A2} H_{B1}$ corresponden a átomos separados y por tanto tiene existencia real, pero no debemos imaginar que haya una suerte de intercambio rápido del electrón entre los núcleos; en otras palabras, no hay ninguna clase de equilibrio entre las estructuras.

En general, en las moléculas más complicadas las estructuras contribuyentes no tienen existencia real. Es un artificio conveniente para obtener una solución aproximada de una ecuación de ondas complicada, y también tiene la gran ventaja práctica de que facilita al químico la representación de la formación de la molécula sobre la base de diagramas convencionales y familiares, aunque el estado real de la molécula no se puede describir directamente por una fórmula estructural convencional que sea sencilla.

La selección de las estructuras hipotéticas a partir de las cuales, mediante una combinación lineal, se obtiene la verdadera estructura, no se hace de una forma arbitraria. Si las posibles estructuras tienen funciones de onda Ψ_I, Ψ_{II}, \dots , etc., las importantes son aquellas que en la combinación $\Psi = N(c_I \Psi_I + c_{II} \Psi_{II} + \dots)$ tienen valores grandes de sus constantes c . Un estudio detallado de la expresión de la energía asociada con la función Ψ demuestra que las estructuras que contribuyen efectivamente son aquellas que

- (a) tienen energías semejantes,
- (b) sus núcleos ocupan aproximadamente las mismas posiciones relativas,
- (c) tienen el mismo número de electrones desapareados.

Esto se observa al estudiar ejemplos específicos, como ser, la molécula de nitrometano. Si consideramos que los núcleos ocupan posiciones fijas en el espacio, la estructura de la molécula puede representarse por dos *diagramas de enlace*:

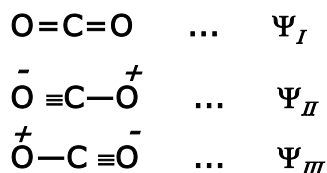


Del estudio de un conjunto de moléculas con enlaces nitrógeno – oxígeno, se ha establecido que el doble enlace es mucho más corto que el enlace simple, pero los resultados experimentales muestran que ambos enlaces tienen la misma longitud: 1,22 Å. El estado real se describe sobre la base de las estructuras hipotéticas I y II y la función de onda para la molécula de nitrometano se puede escribir como una combinación lineal

$$\Psi = N(C_I \Psi_I + C_{II} \Psi_{II})$$

Cada una de las estructuras contribuye por igual a la combinación ya que tienen la misma energía, la misma posición relativa de los núcleos y el mismo número de electrones desapareados (cero).

Otro ejemplo lo constituye el dióxido de carbono al cual se le suele asignar la fórmula estructural O=C=O. Esta fórmula satisface las reglas convencionales de valencia. Sin embargo, mientras la longitud del doble enlace C=O en sustancias en las que solo hay uno de ellos, por ejemplo en las cetonas, es de 1,22 Å y la calculada para un triple enlace C≡O es 1,10 Å, en el CO₂ es de 1,15 Å. De esta manera, el enlace entre carbono y oxígeno en el CO₂ parece ser de carácter intermedio entre el doble y el triple enlace. Esto hace que se describa la estructura del CO₂ sobre la base de tres estructuras hipotéticas:

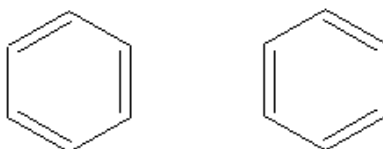


De manera que el estado real de la molécula vendrá dado por una función

$$\Psi = N(c_I \Psi_I + c_{II} \Psi_{II} + c_{III} \Psi_{III})$$

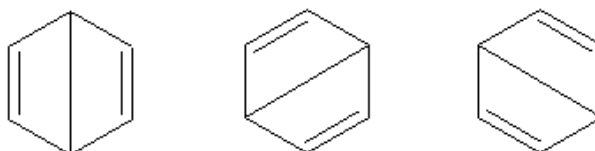
La energía estándar de un doble enlace carbono – oxígeno es perfectamente conocida: es de 191 *kcal/mol*. Esto es, se requieren 191 *kcal* para disociar homolíticamente un mol de uniones C=O. Por lo tanto, el calor de formación estándar de la molécula de O=C=O sería dos veces la energía de enlace cambiada de signo, esto es – 382 *kcal/mol*. Sin embargo, el valor experimental del calor de formación estándar del CO₂ es –394 *kcal*. Esto significa que al formarse un mol de CO₂ a partir de las respectivas sustancias simples se liberan 12 *kcal* más que la que correspondería a la formación de un mol de moléculas de estructura O=C=O. Dicho de otra manera, un mol de CO₂ — de estructura real — es 12 *kcal* más estable que un mol de moléculas de estructura O=C=O. Esta diferencia entre el valor empírico de la energía de formación de una sustancia y la que correspondería a su estructura hipotética más estable se llama *energía de estabilización por resonancia* o, simplemente, *energía de resonancia*.

Otro caso típico lo constituye la estructura del benceno. August Kekulé propuso en 1865 las siguientes estructuras



A pesar de que las estructuras presentan tres dobles enlaces la espectroscopía muestra que todos los enlaces carbono – carbono tienen la misma longitud: 1,397 Å y que la molécula es plana.

En 1871, James Dewar propuso las siguientes estructuras posibles



Cada una de esas cinco estructuras se puede representar mediante funciones de onda apropiadas, Ψ_I, Ψ_{II}, \dots . La estructura real del benceno estará dada por una función de onda resultante

$$\Psi = c_I \Psi_I + c_{II} \Psi_{II} + c_{III} \Psi_{III} + c_{IV} \Psi_{IV} + c_V \Psi_V$$

En las que las contribuciones de las fórmulas de Kekulé son más importantes que las fórmulas de Dewar.

Para romper todos los enlaces carbono – carbono de un mol de benceno se requieren 36 *kcal* más que si hubiese tres enlaces simples y tres enlaces dobles. Esta energía es precisamente la *energía de resonancia* y es la responsable de la estabilidad del benceno a pesar de su alto grado de insaturación.

Las estructuras hipotéticas extremas entre las cuales se encuentra la estructura real se llaman *formas canónicas* y en la jerga química se dice que la estructura real es un *híbrido de resonancia* entre las formas canónicas.

16 – 11. Electronegatividad

El concepto de “electronegatividad” ha sido usado por los químicos, con distintas acepciones, desde la época de Berzelius. Sin embargo, no es sencillo encontrar una definición operacional que se corresponda con el uso diario e intuitivo de ese concepto. Así, por ejemplo, Linus Pauling consideró a la electronegatividad como “el poder de un átomo de una molécula para atraer electrones a sí mismo”. Aunque la palabra “poder” se usa aquí con cierto sentido metafórico, la acentuación “átomo de una molécula” indica que la electronegatividad es una *propiedad del enlace* y no una propiedad de los átomos aislados. Precisamente Pauling ideó una escala numérica de electronegatividades relativas, sobre la base de las energías de enlace.

La función de onda aproximada que describe el estado de una molécula diatómica homonuclear se puede mejorar introduciendo en la función de prueba la resonancia iónico – covalente. De este modo, para una molécula A—A la función de onda podría escribirse, en forma abreviada, como

$$\varphi_{A-A} = a \varphi_{A:A} + b \varphi_{A^+A^-} + b \varphi_{A^-A^+} \quad (16 - 10)$$

Para otra molécula B—B podría escribirse una expresión similar. La relación b/a , que determina la contribución iónica al enlace, es indudablemente pequeña y es de esperar que tenga valores muy parecidos para todas las uniones entre átomos iguales.

Consideremos ahora una molécula A—B que comprende un enlace simple entre dos átomos diferentes A y B. Si estos átomos fueran muy semejantes, la unión en esta molécula podría representarse mediante una función de onda como la (16 – 10) y su valor sería un promedio de las correspondientes a las moléculas simétricas A—A y B—B. En este caso diremos que la unión A—B es *covalente normal*. En cambio, si los átomos A y B son diferentes, uno con mayor “poder de atracción” que el otro, deberíamos usar una función de onda más general, del tipo

$$\varphi_{A-B} = a \varphi_{A:B} + c \varphi_{A^+B^-} + d \varphi_{A^-B^+} \quad (16 - 11)$$

Los mejores valores de c/a y d/a son aquellos que hacen máxima la energía de unión, o sea, que hacen mínima la energía total de la molécula.

	H—H	F—F	Cl—Cl	Br—Br	I—I
Entalpía de formación (*)	104,2	36,6	58,0	46,1	36,1
		H—F	H—Cl	H—Br	H—I
Entalpía de formación (*)		134,6	103,2	87,5	71,4
$\frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)]$		70,4	81,1	75,2	70,2

Δ		64,2	22,1	12,3	1,2
		Cl-F	Br-Cl	I-Cl	I-Br
Entalpía de formación (*)		60,6	52,3	50,3	42,5
$\frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)]$		47,3	52,1	47,1	41,1
Δ		13,3	0,2	3,2	1,4
(*) Según la convención moderna deberían tener signos negativos					

Figura 4 – 16. Energías de enlace para las moléculas de haluros de hidrógeno y haluros de halógenos en *kcal/mol*.

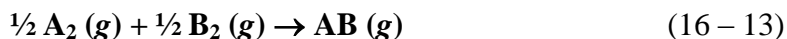
En general, estos valores resultarán diferentes de b/a de la ecuación (16 – 10) y al dar un máximo de la energía de enlace no pueden ser menores que b/a . Dicho de otra manera, cuando cobra importancia la resonancia iónico – covalente (aumenta el carácter iónico parcial) de un enlace en una molécula formada por átomos diferentes A y B la energía de enlace real entre ellos es mayor (o igual) a la que tendría si el enlace entre ambos átomos fuese covalente normal.

Pauling postuló la aditividad de los enlaces covalentes normales, esto es, si $D(A-A)$ y $D(B-B)$ son las energías de enlace de las moléculas A—A y B—B, la energía del enlace covalente normal entre los átomos diferentes A y B sería $\frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)]$. Si este postulado fuese cierto, las energías reales de enlace A—B, $D(A-B)$, entre átomos diferentes sería siempre mayor o igual que las medias aritméticas de las correspondientes energías de enlace simétricas. Esta diferencia, que Pauling distinguió con Δ definida por

$$\Delta = D(A-B) - \frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)] \quad (16 - 12)$$

nunca sería negativa. Para corroborarlo, Pauling utilizó las entalpías de formación⁷⁸ de los haluros de hidrógeno y de los haluros de halógenos, que se expresan en la tabla de la Figura 16 – 16.

De los valores de la tabla se encuentra que Δ es positivo para cada una de las ocho moléculas. Se observa que la cantidad Δ es precisamente el calor liberado en la reacción



Unión	Energía de unión	Unión	Energía de unión	Unión	Energía de unión
H-H	104,3	Cs-Cs	10,7	Si-S	54,2
Li-Li	26,5	C-H	98,8	Si-F	129,3
C-C	83,1	O-H	110,6	Si-Cl	85,7

⁷⁸ Al utilizar los datos termodinámicos de entalpía de formación se incluyen no solo la energía de enlace sino también pequeños términos que corresponden a las energías de rotación y vibración de los núcleos y un término presión – volumen.

N-N	38,4	As-H	58,6	Si-Br	69,1
O-O	33,2	S-H	81,1	Si-I	59,9
F-F	36,6	N-H	93,4	Ge-Cl	97,5
Na-Na	18,0	Si-H	70,4	N-F	64,5
Si-Si	42,2	P-H	76,4	N-Cl	47,7
P-P	51,3	Se-H	66,1	P-Cl	79,1
S-S	50,9	Te-H	57,5	P-Br	65,4
Cl-Cl	58,0	H-F	134,6	P-I	51,4
K-K	13,2	H-Cl	103,2	As-F	111,3
Ge-Ge	37,6	H-Br	87,5	As-Cl	68,9
As-As	32,1	C-N	69,7	As-Br	56,5
Br-Br	46,1	C-S	62,0	As-I	41,6
Sn-Sn	34,2	C-Si	69,3	O-Cl	48,5
Sb-Sb	30,2	C-F	105,4	S-Cl	59,7
Bi-Bi	25,0	C-Cl	78,5	S-Br	58,7
Se-Se	44,0	C-Br	65,9	Cl-F	69,6
Te-Te	33,0	C-I	57,4	Br-Cl	52,3
I-I	36,1	C-O	84,0	I-Cl	50,3
Rb-Rb	12,4	Si-O	88,2	I-Br	42,5

Figura 16 – 17. Valores de las energías para uniones simples en *Kcal/mol*.

Sin embargo, al analizar las energías de unión para las moléculas gaseosas de los metales alcalinos y la de los hidruros de dichos metales, Pauling encontró que se obtenían resultados más próximos a los experimentales si en lugar de considerar la media aritmética se empleaba la media geométrica de las energías de enlace $D(A-A)$ y $D(B-B)$. Este *postulado de la media geométrica* establece que la energía de una unión covalente normal entre átomos A y B es igual a

$$[D(A-A)D(B-B)]^{1/2}$$

y que, en consecuencia, la cantidad Δ' definida por

$$\Delta' = D(A-B) - [D(A-A)D(B-B)]^{1/2} \quad (16 - 14)$$

debe ser siempre mayor o igual que cero.

Si bien el postulado de la media geométrica conduce a valores más satisfactorios para la energía de la unión covalente normal entre átomos diferentes que el postulado de la aditividad, el primero es más difícil de aplicar ya que mientras los valores de Δ pueden obtenerse directamente a partir de calores de reacción, para el cálculo de Δ' se requiere el conocimiento de los valores individuales de las energías de unión

En el caso de las moléculas diatómicas los valores empíricos de las energías de unión se obtienen directamente de las energías de disociación (las que se pueden obtener por métodos químicos o espectroscópicos). Pero en el caso de moléculas poliatómicas los resultados experimentales sólo suministran información acerca de la energía *total* de disociación pero no acerca de las energías de unión individuales.

Gracias a los trabajos de muchos investigadores se han podido encontrar energías de unión individuales entre átomos que forman moléculas poliatómicas. Algunos de ellos se dan en la tabla de la Figura 16 – 17. Los valores de las energías de unión se eligen de manera tal que sus sumas representen las variaciones de entalpía ($-\Delta H$) a 298 K que acompañan a la formación de moléculas a partir de átomos, todos en fase gaseosa. A partir de los datos de la tabla de la Figura 16 – 17, se pueden calcular los valores de Δ' utilizando la ecuación 16 – 14.

H 2,1																
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La* 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra	Ac**														
		*	Ce 1,1	Pr 1,1	Nd 1,1	Pm	Sm 1,2	Eu	Ga 1,2	Tb	Dy 1,2	Ho 1,2	Er 1,2	Tm 1,3	Yb	Lu 1,3
		**	Th	Pa	U 1,4	Np 1,4	Pu 1,3	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv	No	Lw

Figura 16 – 18. Escala de electronegatividades de Pauling (1960)

Pauling encontró, de manera empírica, que la raíz cuadrada de Δ' es aditiva respecto de los átomos A y B. Dicho de otra manera, los valores de Δ' son proporcionales a la diferencia entre ciertos números χ asignados a cada átomo. El número que corresponde a cada átomo se llama su *electronegatividad*.

$$\Delta'^{1/2} = K |\chi_A - \chi_B|$$

Pauling eligió como constante de proporcionalidad $K = [30 \text{ (kcal/mol)}]^{1/2}$. La ecuación presentada por él tiene la forma

$$[\Delta'/30 \text{ (kcal/mol)}]^{1/2} = |\chi_A - \chi_B| \quad (16-15)$$

De esta manera, despejando la energía de unión $D(A-B)$ de la ecuación 4-14, se obtiene (en kcal/mol)

$$D(A-B) = [D(A-A)D(B-B)]^{1/2} + 30 (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (16-16)$$

Así, por ejemplo, de la tabla de la Figura 16-17 se tiene que $D(C-H) = 98,8$; $D(C-C) = 83,1$ y $D(H-H) = 104,2$. Haciendo los cálculos a partir de la (16-16) se obtiene

$$|\chi_C - \chi_H| = \left(\frac{98,8 - [83,1 \times 104,2]^{1/2}}{30} \right)^{1/2} = 0,44$$

Inicialmente Pauling le asignó valor 0 a la electronegatividad del hidrógeno pero luego le agregó una constante aditiva de 2,05 de modo que los valores de χ entre los elementos C y F del segundo período de la Tabla Periódica dieran valores entre 2,5 y 4,0. Además, con esa constante, la diferencia $\chi_A - \chi_B$ también da una estimación confiable del momento dipolar de $A-B$ en unidades debye.

Si no se conocen las energías de unión de los elementos, el método de la media geométrica no es aplicable, pero para muchas uniones – exceptuando los hidruros metálicos – no hay gran diferencia entre la media geométrica y la aritmética. Por ello para los cálculos en los que por la media geométrica resulta imposible, Pauling propuso usar la ecuación

$$D(A-B) = \frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)] + 23 (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (16-17)$$

La contribución de esta unión al calor de formación de la sustancia es, por lo tanto, igual a $23 (\chi_A - \chi_B)^2$. Esto es, el calor de formación de una sustancia se obtiene sumando esta expresión al total de las energías de uniones de la molécula. En el caso que en la molécula existan átomos de oxígeno o nitrógeno hay que hacer correcciones debido a que la unión triple del nitrógeno es muchísimo más estable que si la molécula de N_2 tuviera tres uniones covalentes simples. Esta estabilidad extra ha sido calculada en $110,8 \text{ kcal/mol}$ para el N_2 , o de $55,4 \text{ kcal/mol}$ por cada átomo de nitrógeno. En el caso del oxígeno, la unión doble es más estable que dos uniones simples y los cálculos dan una estabilidad extra de $26,0 \text{ kcal/mol}$ por cada átomo de oxígeno.

Por lo tanto, la entalpía de formación de una sustancia puede calcularse (aproximadamente) usando la ecuación

$$\Delta H_f^0 = 23 \sum (\chi_A - \chi_B)^2 - 55,4 n_N - 26,0 n_O \quad (16-18)$$

En esta ecuación n_N es el número de átomos de nitrógeno en la molécula y n_O es el número de átomos de oxígeno, la sumatoria indicada debe comprender todas las uniones de la molécula. El

cerillo del superíndice indica condiciones estándar ya que las energías extra están calculadas en esas condiciones y la ecuación no se aplica a sustancias que contengan dobles o triples enlaces.

Especie	Configuración orbital electrónica	E ₁	E ₂	Especie	Configuración orbital electrónica	E ₁	E ₂
H	1s	13,60	–	Kr	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	14,00	26,40
He	1s ²	24,58	54,50	Rb	(Kr)5s	4,18	27,36
Li	(He)2s	5,39	75,62	Sr	(Kr)5s ²	5,69	10,98
Be	(He)2s ²	9,32	18,21	Y	(Kr)5s ² 4d	6,5	12,3
B	(He)2s ² 2p	8,30	25,15	Zr	(Kr)5s ² 4d ²	6,95	13,97
C	(He)2s ² 2p ²	11,26	24,38	Ru	(Kr)5s ² 4d ⁷	7,36	–
N	(He)2s ² 2p ³	14,54	29,61	Rh	(Kr)5s ² 4d ⁸	7,46	–
O	(He)2s ² 2p ⁴	13,61	35,15	Pd	(Kr)4d ¹⁰	8,33	19,80
F	(He)2s ² 2p ⁵	17,42	34,98	Ag	(Kr)5s4d ¹⁰	7,54	21,41
Ne	(He)2s ² 2p ⁶	21,56	41,07	Cd	(Kr)5s ² 4d ¹⁰	8,99	16,84
Na	(Ne)3s	5,14	47,29	In	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p	5,79	18,79
Mg	(Ne)3s ²	7,64	15,03	Sn	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ²	7,34	14,50
Al	(Ne)3s ² 3p	8,98	18,22	Sb	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	8,64	18,00
Si	(Ne)3s ² 3p ²	8,15	16,34	I	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	10,45	19,4
P	(Ne)3s ² 3p ³	11,0	19,65	Xe	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	12,10	21,10
S	(Ne)3s ² 3p ⁴	10,36	23,4	Cs	(Xe)6s	3,89	23,40
Cl	(Ne)3s ² 3p ⁵	13,01	23,80	Ba	(Xe)6s ²	5,21	9,95
Ar	(Ne)3s ² 3p ⁶	15,76	27,62	La	(Xe)6s ² 5d	5,61	11,40
K	(Ar)4s	4,34	31,81	Hf	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ²	5,52	14,80
Ca	(Ar)4s ²	6,11	11,87	Ta	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ³	7,88	–
Sc	(Ar)4s ² 3d	6,56	12,89	W	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴	7,98	–
Ti	(Ar)4s ² 3d ²	6,83	13,63	Re	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵	7,87	–
V	(Ar)4s ² 3d ³	6,74	14,20	Os	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶	8,7	–
Cr	(Ar)4s ² 3d ⁵	6,76	16,60	Ir	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷	9,0	–
Mn	(Ar)4s ² 3d ⁵	7,43	15,70	Pt	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁹	9,0	–
Fe	(Ar)4s ² 3d ⁶	7,90	16,16	Au	(Xe)6s4f ¹⁴ 5d ¹⁰	9,22	19,95
Co	(Ar)4s ² 3d ⁷	7,86	17,30	Hg	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	10,43	18,65
Ni	(Ar)4s ² 3d ⁸	9,81	18,20	Tl	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p	6,11	20,32
Cu	(Ar)4s ² 3d ¹⁰	9,75	20,34	Pb	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²	7,42	14,96
Zn	(Ar)4s ² 3d ¹⁰	9,39	17,89	Bi	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³	7,29	16,6
Ga	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p	6,00	20,43	Rn	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶	10,75	–
Ge	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	7,88	15,86	Ra	(Rn)7s ²	5,28	10,10
As	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	9,81	20,10	Th	(Rn)7s ² 6d ²	6,95	–
Se	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	9,75	21,30	U	(Rn)7s ² 5f ³ 6d ²	6,1	–
Br	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	11,84	19,10	Pu	(Rn)7s ² 5f ⁶	5,1	–

Figura 16 – 19 Energías de primera y segunda ionización de distintos elementos en sus estados fundamentales (en eV)

Usando la ecuación (16 – 18) se puede calcular la diferencia de electronegatividad de dos elementos a partir de la entalpía de formación de sus compuestos y de esta manera, estudiando los

compuestos de un elemento con otros de electronegatividad conocida puede calcularse la electronegatividad del elemento. Así por ejemplo, las entalpías estándar de formación del BeCl_2 , BeBr_2 , BeI_2 y BeS_2 son 122,3; 88,4; 50,6 y 55,9 *kcal/mol*. Estos valores dan diferencias de electronegatividades de 1,56; 1,33; 1,03 y 1,06. A partir de las electronegatividades del Cl, Br, I y S se encuentra para la electronegatividad del berilio los valores 1,44; 1,47; 1,47 y 1,44. Debido a las aproximaciones que se realizan, el límite de seguridad impone el uso de un solo decimal. Es por ello que al berilio se le asigna electronegatividad 1,5. La escala completa de electronegatividades de Pauling se da en la tabla de la Figura 16 – 18.

Elemento	Configuración electrónica	Afinidad electrónica	Configuración del anión
H	1s	0,77	He
F	(He)2s ² 2p ⁵	3,45	Ne
Cl	(Ne)3s ² 3p ⁵	3,61	Ar
Br	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	3,36	Kr
I	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	3,06	Xe
O	(He)2s ² 2p ⁴	1,47	(He)2s ² 2p ⁵
S	(Ne)3s ² 3p ⁴	2,07	(Ne)3s ² 3p ⁵
Se	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	1,7	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵
Te	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	2,2	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵
N	(He)2s ² 2p ³	-0,1	(He)2s ² 2p ⁴
P	(Ne)3s ² 3p ³	0,7	(Ne)3s ² 3p ⁴
As	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	0,6	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴
C	(He)2s ² 2p ²	1,25	(He)2s ² 2p ³
Si	(Ne)3s ² 3p ²	1,63	(Ne)3s ² 3p ³
Ge	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	1,2	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ³
B	(He)2s ² 2p	0,2	(He)2s ² 2p ²
Al	(Ne)3s ² 3p	0,6	(Ne)3s ² 3p ²
Ga	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p	0,18	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ²
In	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰ 5p	0,2	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰ 5p ²
Be	(He)2s ²	-0,6	(He)2s ² 2p
Mg	(Ne)3s ²	-0,3	(Ne)3s ² 3p
Li	(He)2s	0,54	(He)2s ²
Na	(Ne)3s	0,74	(Ne)3s ²
K	(Ar)4s	0,91	(Ar)4s ²
Rb	(Kr)5s	0,95	(Kr)5s ²
Cs	(Xe)6s	1,0	(Xe)6s ²
Zn	(Ar)4s ² 3d ¹⁰	-0,9	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p
Cd	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰	-0,6	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰ 5p

Figura 16 – 20. Afinidades electrónicas de algunos elementos (en eV)

16 – 12. Energías de ionización y electroafinidad

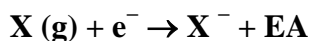
Se define *energía de primera ionización* como la energía necesaria para arrancarle el electrón más débilmente retenido a un átomo aislado y llevarlo a una distancia infinitamente alejada del mismo.

Análogamente, se define *energía de segunda ionización* como la energía necesaria para arrancarle el electrón más débilmente retenido de un catión monovalente positivo aislado y llevarlo a una distancia infinitamente alejada del mismo. De la misma forma se puede definir *energía de tercera ionización*, etc.

Los valores de energía de ionización se obtienen a partir de medidas espectroscópicas. En la tabla de la Figura 16 – 19 se dan algunos valores de energías de primera y segunda ionización de distintos elementos en sus estados fundamentales

La *electroafinidad* o *afinidad electrónica* de un elemento, es una propiedad que viene medida por la variación de energía asociada a la adición de un electrón a un átomo gaseoso (aislado) de ese elemento para dar un ión monovalente negativo.

Para un átomo aislado de un elemento X, la captura de un electrón puede representarse



Observemos que los halógenos tienen las electroafinidades más altas, es decir son los que liberan mayor energía al captar un electrón. Esto se debe a que adquieren la configuración del gas noble más próximo, que tiene una configuración electrónica estable.

Los metales en general tienen bajas electroafinidades, inclusive, muchos de ellos – como el berilio, el magnesio o el cinc – requieren del suministro de energía para incorporar un electrón (la afinidad electrónica tiene signo negativo) debido a que tienen subcapas electrónicas completas.

Si bien la variación de la electroafinidad en la Clasificación Periódica no es tan marcada como la variación de la energía de primera ionización, la tendencia general de los elementos es que aumentan a lo largo de un período y para un mismo subgrupo disminuye con el número atómico. Esto es, una tendencia parecida a la de la energía de primera ionización.

Mulliken postuló que el promedio de la energía de primera ionización y la afinidad electrónica de un elemento debe ser una medida de la atracción electrónica del átomo neutro y, por lo tanto, de su electronegatividad.

Elemento	E ₁ (eV)	EA (eV)	Suma/5,5	χ (Pauling)
H	13,60	0,77	2,6	2,1
F	17,42	3,45	3,8	4,0
Cl	13,01	3,61	3,0	3,0
Br	11,84	3,36	2,8	2,8
I	10,45	3,06	2,5	2,5
Li	5,39	0,54	1,1	1,0
Na	5,14	0,74	1,1	0,9
K	4,34	0,91	1,0	0,8
Rb	4,18	0,95	0,9	0,8
Cs	3,89	1,0	0,9	0,7

Figura 16 – 21. Electronegatividades de Mulliken y Pauling

Para átomos monovalentes, como el hidrógeno, los halógenos y los metales alcalinos, existe una correlación bastante aceptable entre las escalas de Pauling y los valores que se obtienen de la escala de Mulliken. En la tabla de la Figura 16 – 21 se comparan ambas escalas para esta clase de átomos.

Para átomos multivalentes deben hacerse correcciones a la escala de Mulliken debido a la naturaleza de los átomos e iones.

En 1951 R. T. Sanderson, propuso una escala basada en otros supuestos. Esta escala de electronegatividades se basa sobre el principio según el cual la capacidad de un átomo, o de un ión, para atraer electrones de un enlace depende de la carga nuclear efectiva que interactúa con los electrones de valencia más externos. Es bien sabido que, para elementos de un mismo período, a medida que aumenta la carga nuclear el tamaño de los átomos generalmente disminuye, es decir, los átomos se vuelven más “compactos”. Sanderson razonó que la electronegatividad (χ_s) de un elemento debería ser proporcional a la densidad (número de electrones / volumen atómico) de sus átomos aislados. Esto es

$$\chi_s = \frac{D}{D_0} \quad (16 - 19)$$

donde D es la relación entre el número de electrones en la especie y el radio al cubo de dicha especie y D_0 es la relación entre el número atómico y el volumen atómico del gas noble con configuración electrónica más parecida al del elemento de la especie considerada.

Sobre esta base, Sanderson elaboró su tabla que si bien tiene valores numéricos diferentes a la de Pauling, pueden compararse con esta última multiplicando las de Sanderson por un factor apropiado.

Lo importante de la concepción de Sanderson radica en el principio de equalización de las electronegatividades. Cuando se enlazan átomos iguales la electronegatividad de cada uno de ellos no se altera, pero cuando se unen átomos de diferente electronegatividad se producen modificaciones en sus densidades electrónicas debidas a las variaciones de las cargas eléctricas en las proximidades de

sus núcleos. De modo que cuando se combinan dos átomos que tienen inicialmente distinta electronegatividad, las mismas variarán a mitad que se forma el enlace hasta alcanzar un valor intermedio. El principio de equalización de las electronegatividades afirma que

“Cuando dos o más átomos de elementos de diferente electronegatividad se combinan, la electronegatividad de cada uno de ellos variará hasta que todos tengan el mismo valor intermedio dado por la media geométrica de las electronegatividades iniciales”.

Así, por ejemplo, los valores de las electronegatividades de Sanderson del hidrógeno y el oxígeno son 3,55 y 5,21 respectivamente. Por consiguiente la electronegatividad de cada elemento en el agua es

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt[3]{3,55^2 \times 5,21} = 4,03$$

En el caso del ácido sulfúrico, siendo la electronegatividad de Sanderson del azufre 4,11, resulta que la electronegatividad de cada elemento en esta sustancia es

$$\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \sqrt[7]{3,55^2 \times 4,11 \times 5,21^4} = 4,513$$

En 1958 A. L. Allred y E. G. Rochow⁷⁹ propusieron una escala de electronegatividades definida por

$$\chi. = 0,359 \frac{Z_{ef}}{[r_A (\text{\AA})]^2} + 0,744 \quad (16 - 20)$$

donde r_A es el radio de enlace, distancia media entre el electrón y el núcleo del elemento A y Z_{ef} es la carga nuclear efectiva que podría actuar sobre un electrón añadido a la capa de valencia del átomo neutro. Las constantes 0,359 y 0,744 se eligieron para hacer tan concordante como fuera posible con la escala de Pauling. En la tabla de la Figura 16 – 22 se dan los valores actualizados y refinados de la electronegatividad de Pauling en la parte superior de cada casillero y los de Allred y Rochow en la parte inferior

En 1989, Leland C. Allen propuso una escala de acuerdo con la ecuación

$$\chi_i = 0,169 \langle E_{i, val} \rangle / eV \quad (16 - 21)$$

donde $\langle E_{i, val} \rangle$ es la energía media de ionización de los electrones de la capa de valencia en el átomo libre en su estado fundamental. Los valores de energía de ionización se obtienen a partir de medidas espectroscópicas. Sean, ϵ_s la energía de ionización de los electrones de valencia s y ϵ_p la energía de ionización de los electrones de valencia p , $\langle E_{i, val} \rangle$ se calcula mediante

⁷⁹ A.L. Allred and E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, **5**, 264.

$$\langle E_{i,Val} \rangle = \frac{(m\epsilon_s + n\epsilon_p)}{m + n}$$

Expresión en la que m es el número de electrones de valencia s y n es el número de electrones de valencia p .

La escala Allen es difícil de aplicar a los elementos de transición porque no está claro cuántos de los electrones d deben ser considerados como electrones de valencia. En lo que hace a los elementos representativos, los valores en esta escala concuerdan bastante bien con los de la escala de Pauling.

H 2.20 2.20																		He NA NA
Li 0.98 0.97	Be 1.57 1.47											B 2.04 2.01	C 2.55 2.50	N 3.04 3.07	O 3.44 3.50	F 3.98 4.10	Ne NA NA	
Na 0.93 1.01	Mg 1.31 1.23											Al 1.61 1.47	Si 1.90 1.74	P 2.19 2.06	S 2.58 2.44	Cl 3.16 2.83	Ar NA 3.20	
K 0.82 0.91	Ca 1.00 1.04	Sc 1.36 1.20	Ti 1.54 1.32	V 1.63 1.45	Cr 1.66 1.56	Mn 1.55 1.60	Fe 1.83 1.64	Co 1.88 1.70	Ni 1.91 1.75	Cu 1.90 1.75	Zn 1.65 1.66	Ga 1.81 1.82	Ge 2.01 2.02	As 2.18 2.20	Se 2.55 2.48	Br 2.96 2.74	Kr 3.00 2.94	
Rb 0.82 0.89	Sr 0.95 0.99	Y 1.22 1.11	Zr 1.33 1.22	Nb 1.60 1.23	Mo 2.16 1.30	Tc 1.90 1.36	Ru 2.20 1.42	Rh 2.28 1.45	Pd 2.20 1.35	Ag 1.93 1.42	Cd 1.69 1.46	In 1.78 1.49	Sn 1.96 1.72	Sb 2.05 1.82	Te 2.10 2.01	I 2.66 2.21	Xe 2.60 2.40	
Cs 0.79 0.69	Ba 0.89 0.97	La 1.10 1.08	Hf 1.30 1.23	Ta 1.50 1.33	W 2.36 1.40	Re 1.90 1.46	Os 2.20 1.52	Ir 2.20 1.55	Pt 2.28 1.44	Au 2.54 1.42	Hg 2.00 1.44	Tl 2.04 1.44	Pb 2.33 1.55	Bi 2.02 1.67	Po 2.00 1.76	At 2.20 1.90	Rn NA 2.06	

Figura 16 – 23. Electronegatividades de Pauling (arriba) y de Allred – Rochow (abajo)

Autores como R. G. Pearson⁸⁰ (1963) y R. G. Parr⁸¹ (1991) desarrollaron el concepto de *electronegatividad absoluta*. Esta es una propiedad de un sistema químico que se deduce de la teoría del funcional de la densidad y que se define por

$$\chi_{Absoluta} = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_V \cong \frac{I + A}{2} \quad (16 - 22)$$

donde μ es el potencial químico electrónico, E el potencial debido al núcleo, y N es el número de electrones. I y A son la energía de ionización y la electroafinidad del sistema químico en su estado fundamental (en contraste con la relación similar de Mulliken, donde I y A se refieren al estado de valencia). El término “absoluta” se debe a la relación con el potencial químico electrónico μ . La escala absoluta es esencialmente una medida de la reactividad química de una, molécula, radical, ión o átomo libre, mientras que la escala de Pauling carece de significado en lo que respecta a

⁸⁰ Pearson, R. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533

⁸¹ Parr, R. G., Pearson, R. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7512

moléculas o iones. Por lo tanto, estas dos escalas sólo son comparables para átomos y radicales, donde son aproximadamente paralelas.

La electronegatividad absoluta sirve como una medida de la polaridad de un enlace. Para las especies constituidas por dos entidades X e Y , la diferencia $\chi_X - \chi_Y$ es positiva cuando $X - Y$ está polarizada $X^- - Y^+$

16 – 13. Electronegatividad y carácter iónico parcial de enlace

El mismo Pauling ha intentado establecer una relación cuantitativa entre la diferencia de electronegatividades de los elementos que forman un enlace químico y el carácter iónico parcial del mismo. El mayor tropiezo en formular una relación exacta deriva del hecho que la descripción de un enlace como un híbrido entre una unión covalente normal y una unión iónica pura es sólo una aproximación. Inicialmente, Pauling propuso una ecuación que diera la proporción de carácter iónico de una unión simple entre dos átomos A y B en función de las electronegatividades de esos elementos. Esa ecuación fue

$$\text{Proporción de carácter iónico} = 1 - e^{-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}} \quad (16 - 23)$$

En la tabla de la Figura 16 – 24 se dan algunos valores resultantes de aplicar esta ecuación curva. Cuando se comparan estos valores con los experimentales que resultan de dividir el momento dipolar eléctrico observado por el producto de la carga electrónica internuclear para moléculas diatómicas formadas por elementos monovalentes se encontró que la ecuación es sólo aproximada.

Con posterioridad se logró mejorar la determinación del carácter iónico parcial de un enlace a partir de los valores experimentales de la energía de interacción del momento cuadripolar eléctrico de un núcleo atómico y del campo cuadripolar eléctrico producido en la vecindad del núcleo por los electrones de la molécula.

$\chi_A - \chi_B$	Carácter iónico (%)	$\chi_A - \chi_B$	Carácter iónico (%)
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

Figura 16 – 23. Diferencia de electronegatividades y carácter iónico parcial del enlace según la ecuación (16 – 23)

También hay una relación entre el porcentaje de carácter iónico de un enlace simple y la entalpía de formación del mismo. Si observamos la ecuación (16 – 17) encontramos que la contribución de la entalpía de formación a la electronegatividad, $23(\chi_A - \chi_B)^2$, se corresponde con la expansión $(\chi_A - \chi_B)^2/4$. También en este caso deben hacerse correcciones debido a los enlaces múltiples del nitrógeno y del oxígeno.

Referencias bibliográficas

- Bohm D.**, (1993): *Quantum Theory*. Dover Pub. Inc. Mineola, New York.
- Dirac, P. A. M.**, (1958): *The Principles of Quantum Mechanics*, 4th. edition, Oxford Science Publications, Oxford University Press, London.
- Kemble, E. C.**, (1958): *The Fundamental Principles of Quantum Mechanics*. Dover Pub. Mineola, New York.
- Levine, I. N.**, (2000): *Quantum Chemistry* 5th. Edition Prentice – Hall, Upper Saddle River.
- Pauling, L.C.**, (1965): *Uniones Químicas*, Editorial Kapelusz, Buenos Aires.
- Pauling, L.C. – Bright Wilson Jr, E.**, (1985): *Introduction to Quantum Mechanics*, Dover Pub. Inc. Mineola, New York.
- McQuarrie, D.A. – Simon, J. D.**, (2000): *Physical Chemistry. A Molecular Approach*. University Science Books. Mill Valley.
- Szabo, A – Ostlund, N.S.**, (1996): *Modern Quantum Chemistry*. Dover Pub. Inc. Mineola. New York.

Cuestionario

- 16 – 1. ¿Cuál es el criterio actual para predecir la estabilidad de una molécula?
- 16 – 2. ¿Qué diferencias conceptuales existen entre el método del enlace de valencia y el método del orbital molecular?
- 16 – 3. ¿Qué componentes se deben incluir en un hamiltoniano para establecer la energía de una molécula diatómica?
- 16 – 4. Describa brevemente en qué consiste el método del orbital molecular.
- 16 – 5. ¿En qué consiste el método CLOA?
- 16 – 6. ¿Qué expresión toma el hamiltoniano del ión-molécula de hidrógeno en unidades atómicas cuando se aplica la aproximación de Born – Oppenheimer?
- 16 – 7. ¿Qué características presenta un orbital molecular antienlazante?
- 16 – 8. ¿Cuál es la configuración más estable para el ion-molécula de helio?
- 16 – 9. ¿Cuál es la configuración electrónica del estado fundamental del Li_2 ?
- 16 – 10. ¿Qué relación existe entre la configuración electrónica del estado fundamental del O_2 y el paramagnetismo que exhibe esa sustancia?
- 16 – 11. ¿Por qué no es estable la molécula de He_2 ?
- 16 – 12. ¿Qué condiciones se deben cumplir para que se forme un enlace covalente entre moléculas heteronucleares?
- 16 – 13. ¿Qué entiende por resonancia?
- 16 – 14. ¿Qué características deben tener las estructuras que contribuyen a la resonancia?
- 16 – 15. ¿A qué se llama energía de estabilización por resonancia?
- 16 – 16. ¿En qué consiste el postulado de la aditividad de Pauling?
- 16 – 17. ¿Cuál es la expresión del postulado de la media geométrica de Pauling?
- 16 – 18. ¿A qué se llama afinidad electrónica de un elemento?

- 16 – 19.** ¿Cómo define energía de segunda ionización?
- 16 – 20.** ¿Cuál es la expresión que da el valor de la electronegatividad según Mulliken?
- 16 – 21.** ¿Cuál es la base de la escala de electronegatividades de Sanderson?
- 16 – 22.** ¿Qué parámetros estableció Pauling para calcular el carácter iónico parcial de un enlace?

Ejercicios y problemas

16 – 1. Sabiendo que la integral de superposición del ión molécula de hidrógeno es

$$S = \int \Psi_{1sA} \Psi_{1sB} d\tau = \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right] e^{-R/a_0}$$

donde Ψ_{1sA} es la función de onda del estado fundamental del átomo A y Ψ_{1sB} es la función de onda del estado fundamental del átomo B, $R = 106 \text{ pm}$ es la distancia internuclear y a_0 el radio de Bohr. Calcule el valor del factor de normalización del orbital molecular Ψ del H_2^+

16 – 2. Estime la factibilidad de la existencia de moléculas de K_2 en un estado basal e indique en orden creciente los orbitales moleculares en los que hay electrones.

16 – 3. El número P de enlaces covalentes de una molécula diatómica puede calcularse mediante la fórmula $P = (n - n^*)/2$, donde n y n^* son los números de orbitales enlazantes y antienlazantes, respectivamente. Calcule el número de enlaces covalentes en las moléculas de Li_2 , O_2 y N_2 .

16 – 4. La distancia internuclear en el HCl es de $127,3 \text{ pm}$ y su momento dipolar eléctrico es de $3,60 \times 10^{-30} \text{ Cm}$. Estime el porcentaje de carácter iónico relacionando este valor con el con el momento bipolar que correspondería si la unión fuese iónica. Compare el valor obtenido con el que resulta de aplicar la ecuación 16 – 23 y la escala de electronegatividades de Pauling.

16 – 5. Utilizando las tablas de las Figuras 16 – 19 y 16 – 20 calcule las electronegatividades de Mulliken para los siguientes elementos: K, S, P, Al, Br y Zn. Divida los resultados por 5,5 y compare los valores obtenidos con los correspondientes en la escala de Pauling.

16 – 6. A partir de los resultados del ejercicio anterior y, supuesta válida la fórmula de Pauling estime el carácter iónico parcial de los compuestos binarios que forma el Br con el K, el Al y el Zn.

APÉNDICE D

El método del enlace de valencia para la molécula de H₂ desarrollado por Heitler y London

En 1927, los físicos alemanes Walter Heitler y Fritz Wolfgang London¹ desarrollaron un método para calcular la energía de la molécula de hidrógeno que explicaba su estabilidad, realidad hasta entonces inexplicable.

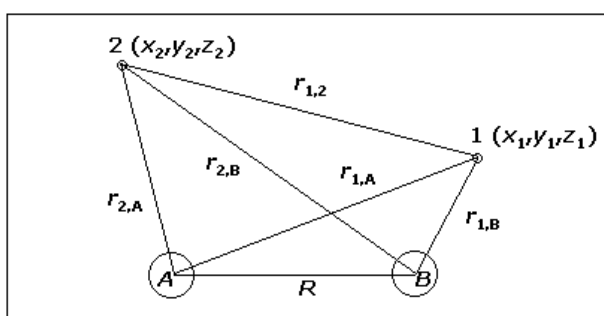


Figura 1. Distancias, en un cierto instante, entre las partículas que forman la molécula de hidrógeno

Si se indica con *A* a uno de los átomos y con 1 al electrón ligado a él, con *B* al otro átomo para el cual el electrón se indica con 2, en un instante dado las posiciones relativas de las cuatro partículas pueden esquematizarse como se representa en la Figura 1. En ella *R* es la distancia entre los dos núcleos, r_{A1} es la distancia entre el electrón 1 y el núcleo *A*, r_{A2} la distancia entre el electrón 2 y el núcleo *A*, r_{B1} la distancia entre el electrón 1 y el núcleo *B*, r_{B2} la distancia entre el electrón 2 y el núcleo *B* y r_{12} la distancia entre los dos electrones.

El método parte de la aproximación de Born – Oppenheimer escribiendo el hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e^2 \left[\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right]$$

La ecuación de Schrödinger carece de solución analítica y por lo tanto se requiere emplear funciones aproximadas. Heitler y London razonaron que cuando los átomos están completamente separados $R \gg r_{ij}$, la energía del sistema biatómico en el estado no excitado es $2E_0$ donde E_0 es la

¹ *Theory of the Chemical Bond: W Heitler & F London, Z. Phys.* **44**, 455 (1927)

energía del átomo de hidrógeno en el estado fundamental. Si el electrón 1 está ligado al núcleo A y el electrón 2 al núcleo B, la autofunción de orden cero para el conjunto de los dos átomos es $\varphi(1)\varphi(2)$,

$$\varphi(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r_{A1}/a_0} \quad (D-1)$$

$$\varphi(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r_{B2}/a_0} \quad (D-2)$$

Pero si se intercambian los electrones se obtiene el mismo valor de la energía del estado fundamental. La autofunción de orden cero para los dos átomos es ahora $\varphi(2)\varphi(1)$ donde r_{A2} reemplaza a r_{A1} en la (D-1) y r_{B1} reemplaza a r_{B2} en la (D-2). El sistema da lugar a dos funciones degeneradas.

Heitler y London sugirieron tomar como funciones aproximadas

$$\phi_\alpha = \varphi(1)\varphi(2) + \varphi(2)\varphi(1) \quad (D-3)$$

$$\phi_\beta = \varphi(1)\varphi(2) - \varphi(2)\varphi(1) \quad (D-4)$$

Estas dos funciones son evidentemente muy buenas, e incluso exactas, si R es muy grande, pero a medida que R disminuye los orbitales atómicos comienzan a superponerse, siendo esa superposición una función de R . Por lo tanto, debe incluirse un factor de corrección que tome en cuenta ese solapamiento de orbitales. Los autores encontraron que las mejores funciones normalizadas son

$$\phi_\alpha = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\varphi(1)\varphi(2) + \varphi(2)\varphi(1)] \quad (D-5)$$

$$\phi_\beta = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\varphi(1)\varphi(2) - \varphi(2)\varphi(1)] \quad (D-6)$$

En estas dos expresiones S es la integral de solapamiento del tipo de las dadas en la ecuación (3-18) cuya solución es una función de R dada por

$$S = e^{-\rho} \left(1 + \rho + \frac{1}{3} \rho^2 \right) \quad (C-7)$$

en la que $\rho = R/a_0$.

Evidentemente la (D-5) es una función *simétrica*, ya que el intercambio de coordenadas no modifica el signo de la expresión mientras que la (D-6) es *antisimétrica*.

A partir de estas funciones deben calcularse los valores aproximados de las energías E_α y E_β

$$E_\alpha = \int \phi_\alpha^* \hat{H} \phi_\alpha d\tau$$

$$E_\beta = \int \phi_\beta^* \hat{H} \phi_\beta d\tau$$

Se pueden reducir estas dos ecuaciones a una sola desarrollando las funciones ϕ . Luego de una transformación apropiada se obtiene una función

$$E_{\alpha+\beta} [2(1 \pm S^2)] = \iint [\varphi(1)\varphi(2) \pm \varphi(2)\varphi(1)]^* \hat{H} [\varphi(1)\varphi(2) \pm \varphi(2)\varphi(1)] d\tau_1 d\tau_2 \quad (D - 8)$$

Del hamiltoniano completo dado al comienzo del párrafo, el hamiltoniano que corresponde al átomo de hidrógeno de núcleo A alrededor del cual gravita el electrón 1 es:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{A1}}$$

Asimismo, del hamiltoniano original podemos extraer el hamiltoniano que corresponde al átomo de hidrógeno de núcleo B alrededor del cual gravita el electrón 2.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{B2}}$$

Notemos también que se cumple

$$E_{\alpha+\beta} [2(1 \pm S^2)] = 2 \iint [\varphi(1)\varphi(2) \pm \varphi(2)\varphi(1)]^* \hat{H} [\varphi(1)\varphi(2)] d\tau_1 d\tau_2 \quad (C - 9)$$

ya que el segundo término se obtiene sustituyendo 1 por 2 en la integral, cuyo valor no cambia en el caso de E_α , pero cambia de signo en el caso de E_β lo que compensa el signo menos que precede a $\varphi(2)\varphi(1)$ en el último término de la integral (D - 8).

Se calcula ahora $\hat{H} \varphi(1)\varphi(2)$. Desarrollando ahora \hat{H} se obtiene:

$$\hat{H} \varphi(1)\varphi(2) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{A1}} \right] \varphi(1)\varphi(2) + \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{B2}} \right] \varphi(1)\varphi(2) - e^2 \left[\frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right] \varphi(1)\varphi(2) \quad (D - 10)$$

Los dos primeros términos son iguales puesto que los operadores son los del átomo de hidrógeno que se aplican respectivamente a los pares A(1) y B(2) en el mismo estado energético. Llamando E_H a la energía del átomo de hidrógeno en ese estado, la (D - 10) se reduce a

$$\hat{H}\varphi(1)\phi(2) = 2E_H\varphi(1)\phi(2) - e^2 \left[\frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right] \varphi(1)\phi(2) \quad (\text{D} - 11)$$

Ahora deben resolverse las cuatro integrales

$$\begin{aligned} I &= E_H \iint [\varphi(1)\phi(2) \pm \varphi(2)\phi(1)]^* [\varphi(1)\phi(2)] d\tau_1 d\tau_2 \\ II &= e^2 \iint [\varphi(1)\phi(2) \pm \varphi(2)\phi(1)]^* \frac{1}{r_{A2}} [\varphi(1)\phi(2)] d\tau_1 d\tau_2 \\ III &= e^2 \iint [\varphi(1)\phi(2) \pm \varphi(2)\phi(1)]^* \frac{1}{r_{12}} [\varphi(1)\phi(2)] d\tau_1 d\tau_2 \\ IV &= e^2 \iint [\varphi(1)\phi(2) \pm \varphi(2)\phi(1)]^* \frac{1}{R} [\varphi(1)\phi(2)] d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (\text{C} - 12)$$

Por lo tanto

$$E_{\alpha+\beta} = \frac{1}{1 \pm S^2} [2I + 2II + III + IV] \quad (\text{D} - 13)$$

La integral I se puede escribir

$$I = E_H \iint \varphi^2(1)\phi^2(2) d\tau_1 d\tau_2 \pm E_H \iint \varphi(2)\phi(1)\varphi(1)\phi(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{D} - 14)$$

Puesto que φ y ϕ están normalizadas la primera integral doble vale 1 y la segunda integral doble es el producto de dos integrales de solapamiento S , es decir vale S^2 . De aquí concluimos que la integral I es

$$I = E_H (1 \pm S^2) \quad (\text{D} - 15)$$

Para calcular la integral II escribimos

$$II = -e^2 \int \varphi^2(1) d\tau_1 \int \phi^2(2) \frac{1}{r_{A2}} d\tau_2 \pm (-e^2) \int \varphi(1)\phi(1) d\tau_1 \int \frac{\varphi(2)\phi(2)}{r_{A2}} d\tau_2 \quad (\text{D} - 16)$$

La integral

$$-e^2 \int \phi^2(2) \frac{1}{r_{A2}} d\tau_2 = J$$

representa la energía de interacción coulombiana entre el núcleo A y el electrón 2 que gravita alrededor del núcleo B . De allí que J se conozca como *integral de Coulomb*. En cambio la integral

$$-e^2 \int \frac{\varphi(2)\phi(2)}{r_{A2}} d\tau_2 = K$$

no tiene ningún equivalente clásico. Se la denomina *integral de intercambio* pues está relacionada con la indistinguibilidad de los electrones y con su posibilidad de *intercambio* entre las dos funciones de onda φ y ϕ . La tercera integral de la (16) es la de solapamiento, S , de modo que la II se puede abreviar

$$II = J \pm SK \quad (D-17)$$

La integral más difícil de calcular es la III , llamada *integral de intercambio bielectrónica bicéntrica* que debe calcularse empleando un desarrollo en coordenadas elípticas confocales para $1/r_{12}$. Por ello nos limitaremos a descomponerla en dos expresiones

$$e^2 \iint \frac{\varphi^2(1)\phi^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = J'$$

y

$$e^2 \iint \frac{\varphi(1)\phi(2)\phi(2)\phi(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = K'$$

La primera de estas integrales dobles representa la energía coulombiana de repulsión entre los electrones 1 y 2. La segunda, carece de equivalente clásico y se la llama *integral de doble intercambio*.

Se puede comprobar fácilmente que la última integral, IV , vale

$$IV = \frac{e^2}{R} (1 \pm S^2) \quad (D-18)$$

De esta manera, la energía de la molécula de hidrógeno estará dada por la suma

$$E_{\alpha+\beta} (1 \pm S^2) = 2E_H (1 \pm S^2) + 2(J \pm SK) + J' \pm K + \frac{e^2}{R} (1 \pm S^2) \quad (D-19)$$

que reordenada da

$$E_{\alpha+\beta} = 2E_H + \frac{e^2}{R} + \frac{(2J + J') \pm (2SK + K')}{1 \pm S^2} \quad (D-20)$$

Si consideramos que en el equilibrio los núcleos están lo suficientemente alejados como para que S^2 sea lo suficientemente pequeño comparado con 1, podemos expresar la energía mediante

$$E_{\alpha+\beta} = E_H^{eq} \pm (2SK + K') \quad (D - 21)$$

Expresión en la que E_H^{eq} representa una energía de los dos átomos de hidrógeno cuando la molécula se encuentra en equilibrio energético.

$$E_H^{eq} = 2E_H + \frac{e^2}{R} + 2J + J' \quad (D - 22)$$

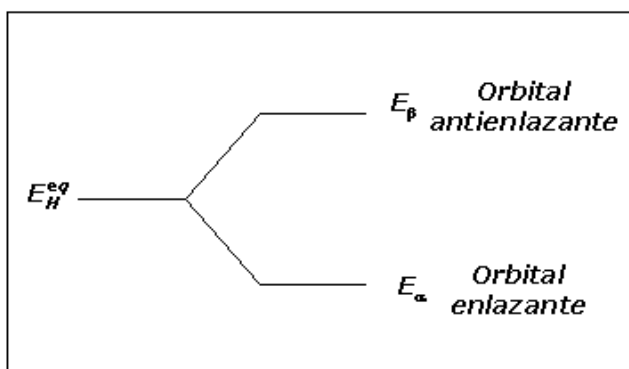


Figura 2

De las tres integrales encerradas en el paréntesis de la ecuación (D - 21) S y K' son positivas mientras que K es negativa. Además, los cálculos muestran que K' es siempre menor en módulo que el producto SK . De esta manera, el resultado de las integrales encerradas en el paréntesis es menor que cero y, de acuerdo con el signo entre los dos términos del segundo miembro de la (D - 21) que se considere, se obtendrán dos valores de la energía de la molécula de hidrógeno. Uno de ellos, E_α será menor que E_H^{eq} y el otro valor, E_β será mayor que E_H^{eq} . Esto se suele representar mediante un diagrama de energía como el de la Figura 2

Esto significa que a cierta distancia entre los núcleos existe una función de onda ϕ_α para la cual la energía de la molécula de hidrógeno es menor que la tendrían los dos átomos en las mismas posiciones pero sin interacción entre ellos.

De esta manera Heitler y London demostraron que la estabilidad de la molécula de hidrógeno se debe a la indistinguibilidad de los electrones lo que permite el intercambio de los mismos.

En su razonamiento, los autores partieron de dos funciones no perturbadas $\phi(1)\phi(2)$ y $\phi(2)\phi(1)$ lo que produce dos niveles simétricos respecto de E_H^{eq} . Esto es cierto si se cumple que S es muy pequeña respecto de la unidad. Si S no es pequeña, la simetría desaparece.

En la Figura 3 se representan los valores de E_α y E_β en función de R y de la energía real para el estado fundamental de la molécula de hidrógeno. Los valores obtenidos por Heitler y London no eran muy precisos. Los cálculos daban una distancia de equilibrio de $0,80 \text{ \AA}$ y una energía de

disociación de $0,232 \text{ Rydberg}^2$, o sea $304,5 \text{ kJ/mol}$. Los valores experimentales son $0,74 \text{ \AA}$ y $454,8 \text{ kJ/mol}$. Si bien los valores que se obtienen por el método de Heitler y London difieren de los experimentales, en su momento constituyeron un gran avance ya que los cálculos basados en la interacción clásica daban una energía de enlace muy débil, del orden de $0,02 \text{ Rydberg}$ ($26,3 \text{ kJ/mol}$).

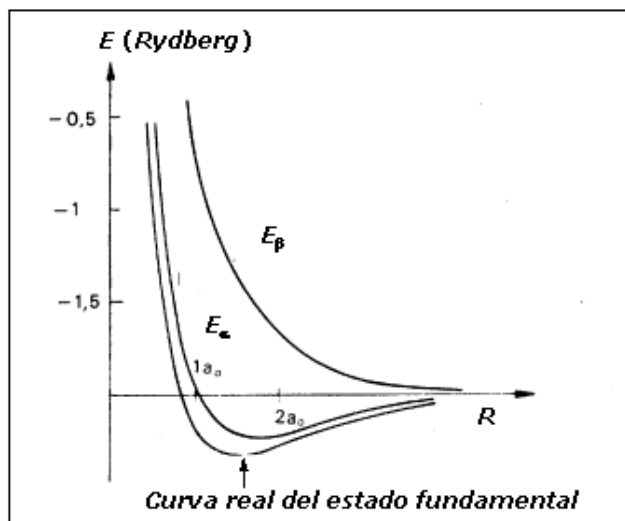


Figura 3. Curvas de energía para las funciones de Heitler – London

En 1928, Wang sustituyó las funciones de onda de hidrógeno por funciones

$$\varphi = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r}$$

en las que α es un parámetro variacional. La energía calculada en la forma precedente se minimiza en función de α . De esta manera Wang obtuvo un valor mejorado para la energía de $357,3 \text{ kJ/mol}$.

En 1931, Rosen mejoró los resultados de Wang partiendo de una función de prueba del tipo

$$\varphi = \varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1) \quad (\text{D} - 23)$$

en la que cada orbital atómico está dado por

$$\varphi_A = e^{-\epsilon r_A} (1 + c r_A)$$

$$\varphi_B = e^{-\epsilon r_B} (1 + c r_B)$$

² $1 \text{ Rydberg (Ry)} = m_0 e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^2 = 2,1797 \cdot 10^{-18} \text{ J}$.

Esta corrección permite la polarización de los orbitales atómicos en la formación de la molécula.

El resultado da una energía de enlace de 381,9 kJ/mol.

Aunque la repulsión entre los electrones tiende a que se mantengan separados, existe cierta probabilidad de encontrar a ambos electrones en las proximidades del mismo núcleo. Esto implica que hay cierta probabilidad de existencia de una estructura iónica. Por lo tanto, el método de Heitler London se puede mejorar introduciendo en la función de prueba (15 – 29) términos que correspondan a las dos posibles estructuras iónicas, es decir se parte de una función de prueba mejorada del tipo

$$\varphi = \varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1) + \delta[\varphi_A(1)\varphi_A(2) + \varphi_B(1)\varphi_B(2)] \quad (\text{D} - 24)$$

En el lenguaje de la teoría del enlace de valencia, esta función de prueba representa una *resonancia iónico – covalente*. Debemos remarcar que la función de onda del estado fundamental del H₂ no cambia con el tiempo de ser una función covalente correspondiente a la estructura H-H a funciones iónicas del tipo H_A⁺ H_B⁻ o H_A⁻ H_B⁺ sino que la función de onda es una mezcla, independiente del tiempo, de funciones covalentes e iónicas.

Si bien en un comienzo la aproximación de Heitler London por el enlace de valencia daba resultados diferentes a los obtenidos por Mulliken y Hund con los métodos aproximados de los orbitales moleculares y la CLOA, a medida que se fueron refinando ambos métodos fueron llegando a resultados coincidentes. A partir de 1960, el desarrollo de las computadoras les permitieron a Roothaan y colaboradores desarrollar una función con 80 términos que permitió una buena aproximación al valor experimental de la energía. Posteriormente Kolos y Wolniewicz desarrollaron una función de 147 términos sobre la base de un estudio no adiabático de la molécula de hidrógeno y que desechando la aproximación de Born Oppenheimer incluían términos correspondientes a los niveles vibratorios de los núcleos así como correcciones relativistas. De esta manera obtuvieron no sólo un valor de la energía del estado fundamental con error relativo del orden de 10⁻⁵ sino que, además, pudieron calcular con bastante exactitud las energías de los estados excitados de la molécula de H₂.

XVII. TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

17 – 1. Introducción

El objeto de la Termodinámica es deducir, a partir de un conjunto de principios, relaciones matemáticas que conecten diferentes propiedades de sistemas macroscópicos en equilibrio — sistemas que, en general, contienen más de 10^{20} partículas. Si bien tienen importantes aplicaciones prácticas, las interconexiones de la Termodinámica no nos dan información alguna concerniente a la interpretación o explicación, en un nivel molecular, de las propiedades experimentales observadas.

La Termodinámica nos muestra que, si un sistema está constituido por una sustancia gaseosa que se comporta idealmente sus capacidades caloríficas molares a presión y volumen constante están relacionadas por la llamada *relación de Mayer*

$$C_P^M - C_V^M = R, \quad (17 - 1)$$

en la que R es la constante universal de los gases.

Sin embargo, la Termodinámica es incapaz de proveer alguna explicación del porqué deben ser observados valores experimentales particulares tanto de C_P^M como de C_V^M tomados separadamente. Tal explicación cae en el campo de la Termodinámica Estadística.

El objeto de la Termodinámica Estadística es el de proveer la teoría molecular que explique las propiedades de equilibrio de sistemas macroscópicos.

Volviendo a la relación de Mayer, las determinaciones experimentales de la diferencia de capacidades caloríficas molares para gases reales en condiciones próximas a la idealidad dan valores que oscilan alrededor de $2.0 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, es decir valores próximos a R^1 , confirmando la validez de la (17 – 1). Más aún, los resultados experimentales muestran que para *todos los gases*, en condiciones próximas a la idealidad, la capacidad calorífica molar a volumen constante es

¹ Recordemos que R expresada en calorías equivale a $1,987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

independiente del volumen y la capacidad calorífica molar a presión constante es independiente de la presión.

Lo notorio es que, para *gases monoatómicos* — tales como He, Ne, Ar, Kr, y los vapores metálicos, Na, Cd, Hg — la capacidad calorífica molar a presión constante tiene un valor próximo a $4,97 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (que equivale a $5R/2$), en un intervalo muy amplio de temperaturas. La capacidad calorífica a volumen constante para gases monoatómicos toma valores muy próximos a $2,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (que equivale a $3R/2$).

Para *gases diatómicos* — tales como N_2 y O_2 — la capacidad calorífica molar a presión constante, determinada en el mismo rango de presiones que los monoatómicos, alcanza un valor próximo a los $6,95 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ mientras que la capacidad calorífica a volumen constante ronda los $4,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Esa diferencia es también similar a R , pero se mantiene en rangos de temperaturas menores que en los gases monoatómicos..

En los *gases poliatómicos* los valores de las capacidades caloríficas molares a presión y a volumen constantes son notoriamente diferentes a la de los gases mono o diatómicos, aunque su diferencia — en las condiciones en que se comportan idealmente — sigue siendo, aproximadamente igual a R .

La experimentación nos muestra que las capacidades caloríficas molares a presión constante de todos los gases de la misma atomicidad — en condiciones de idealidad — tienen valores similares y lo mismo ocurre con las capacidades caloríficas molares a volumen constante. Pero esta regularidad empírica no puede deducirse de consideraciones termodinámicas.

Nos encontramos así en la necesidad de tomar en cuenta la naturaleza corpuscular de la materia para “explicar” la similitud de ciertas propiedades termodinámicas no deducibles de la Termodinámica, ya que la similitud de los valores para gases ideales de la misma atomicidad sugieren que debe existir alguna relación entre capacidades caloríficas y número de átomos en la molécula de gas. Más aún, de los datos experimentales se puede inferir que las capacidades caloríficas molares de los gases no sólo dependen de la atomicidad sino también de su geometría molecular

Mientras que la Termodinámica prescinde de cualquier suposición acerca de la estructura de la materia que forma un sistema, la Termodinámica Estadística utiliza los conceptos derivados de la Mecánica Cuántica referidos a las estructuras atómicas y moleculares para inferir, mediante un proceso estadístico, las propiedades macroscópicas de los sistemas termodinámicos.

Los primeros intentos de vincular el comportamiento corpuscular de la materia con sus propiedades macroscópicas son anteriores en casi un siglo al descubrimiento de que el calor es una forma de energía.

Debido a la influencia de Newton los científicos de fines del siglo XVII y principios del siglo XVIII, adhirieron sin reservas a la concepción corpuscular de la materia. Es así como en 1730, el físico suizo Daniel Bernoulli, desarrolló un modelo de comportamiento de los gases para explicar sus propiedades macroscópicas. Su modelo fue aceptado por John Dalton, el padre de la teoría

atómica clásica, y perfeccionado, ya avanzado el siglo XIX, por John Clerck Maxwell y por Ludwig Boltzmann. Ese modelo de comportamiento propuesto por ellos, se conoce históricamente con el nombre de *teoría cinética del gas monoatómico*.

17 – 2. La teoría cinética del gas ideal monoatómico

La teoría cinética de los gases se basa sobre los siguientes postulados:

Los gases están constituidos por un vasto número de corpúsculos (las moléculas) en continuo movimiento aleatorio.

Para las moléculas monoatómicas, sólo interesan sus movimientos de traslación. En cambio, si estuvieran formados por varios átomos, deberían tenerse en cuenta, además, tanto los movimiento de rotación de las moléculas como los de vibración de los átomos en cada molécula.

Los choques de las moléculas contra la superficie del recipiente que las contiene son los responsables de la presión que ejerce el gas encerrado en el mismo.

Aunque extraordinariamente pequeñas, las moléculas tienen cierto volumen, y al chocar entre sí originan un movimiento caótico. Entre dos choques consecutivos, las moléculas se desplazan en línea recta.

Dado que los gases no sedimentan, las partículas no interactúan excepto cuando colisionan entre sí. Los choques entre moléculas y con las paredes del recipiente son perfectamente elásticos. En un choque perfectamente elástico se conserva la energía cinética de traslación y el momentum del *par* pero, en general varían las energías cinéticas y los momentum de las partículas que chocan.

El calor es una manifestación de la energía mecánica de las moléculas. La energía cinética media de traslación de las moléculas de un gas ideal monoatómico es directamente proporcional a la temperatura absoluta.

Estos postulados explican cualitativamente el comportamiento macroscópico de los gases. Así, por ejemplo, un aumento de la temperatura provocaría un aumento de la energía cinética media de las moléculas, y por ende de sus velocidades. Si se mantiene constante el volumen del recipiente, al intensificarse el número de choques por unidad de tiempo contra sus paredes, la presión aumentará. Por otra parte, si se mantiene constante la temperatura y se reduce el volumen del recipiente, los choques de las moléculas contra sus paredes será más frecuente y la presión aumentará.

Estas conclusiones cualitativas están de acuerdo con los resultados experimentales. Trataremos de ver si la teoría predice *cuantitativamente* el comportamiento de los gases. Para ello comenzaremos suponiendo que el *gas monoatómico* que estudiaremos *se comporta idealmente*, ya sea por que la presión es lo suficientemente baja o la temperatura lo suficientemente alta. En estas condiciones, siendo las moléculas tan pequeñas, su “volumen propio” es despreciable frente al

volumen del recipiente que las contiene y, además, la distancia media que las separa es tan grande respecto de sus propias dimensiones que no ejercen atracción alguna entre sí.

17 – 2.a. Valores medios

Ante la imposibilidad de conocer exactamente en cada instante las posiciones, velocidades, energías, etc., de cada una de las moléculas, recurriremos al empleo de valores medios para cada una de esas magnitudes.

Si nuestro sistema gaseoso se encuentra en estado de equilibrio termodinámico, no habrá direcciones preferenciales de movimiento de modo que la velocidad media (vectorial) del conjunto de todas las moléculas será nula.

En cada choque elástico entre moléculas se producen intercambios de energía y cantidad de movimiento, de modo que al cabo de cada choque la velocidad de cualquiera de ellas variará tanto en dirección como en módulo. Por ello, en cada instante habrá moléculas con distintas velocidades, energías, cantidad de movimiento, etc., por lo que habrá que tomar en consideración el promedio espacial de cada una de estas magnitudes, sumando los valores correspondientes a todas las moléculas y dividiendo esta suma por el número de moléculas. Para cada magnitud g el valor medio espacial será

$$\bar{g}_e = \frac{\sum n_i g_i}{\sum n_i} \quad (17 - 2)$$

donde n_i es el número de moléculas que tienen el valor g_i .

El valor medio temporal, es decir, el promedio temporal de los valores que toma la magnitud g para una sola molécula durante un cierto intervalo de tiempo, vendrá dado por

$$\bar{g}_\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau g d\tau \quad (17 - 3)$$

Si el sistema se encuentra en equilibrio, ambos valores deben ser iguales.

17 – 2.b. Energía y velocidad

Si bien la suma vectorial de las velocidades moleculares debe ser nula, no ocurrirá lo mismo con la suma de los módulos de velocidad. El promedio de estos se llama velocidad media de las moléculas. Aplicando la (17 – 2) para el cálculo de la energía cinética media de traslación de las moléculas encontramos

$$\bar{e} = \frac{\sum n_i e_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i \mu_i u_i^2 / 2}{\sum n_i} \quad (17 - 4)$$

donde u_i es el módulo de la velocidad de cada molécula y μ_i su masa. Si, en particular, el gas es una sustancia pura, la masa de todas las moléculas es la misma. En este caso, la (17 - 4) se puede escribir

$$\frac{2\bar{e}}{\mu_i} = \frac{\sum n_i u_i^2}{\sum n_i} = \bar{u}^2 \quad (17 - 5)$$

La expresión \bar{u}^2 recibe el nombre de *velocidad cuadrática media*, o también, *velocidad eficaz*, y no coincide con el promedio de los módulos de las velocidades.

Llamando u_x , u_y y u_z a las proyecciones del vector velocidad sobre los ejes de un sistema arbitrario de coordenadas cartesianas ortogonales se podrá escribir:

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \quad (17 - 6)$$

y también

$$\bar{u}^2 = \bar{u}_x^2 + \bar{u}_y^2 + \bar{u}_z^2 \quad (17 - 7)$$

Como no existe una dirección preferencial para el movimiento, resulta evidente que

$$\bar{u}_x^2 = \bar{u}_y^2 = \bar{u}_z^2$$

de donde

$$\bar{u}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{u}^2 \quad (17 - 8)$$

17 - 2.c. Presión del gas

La teoría postula que la presión que el gas ejerce es el resultado macroscópico del choque de innumerables moléculas sobre las paredes del recipiente. Al producirse dichos choques en un instante dado, la fuerza que ejercen las moléculas al impactar sobre las paredes del recipiente será

$$F = \sum f_i$$

donde f_i es la fuerza que ejerce cada molécula en ese instante. La presión que en ese instante ejerce el gas sobre una superficie A será

$$P = \frac{F}{A} = \frac{\sum f_i}{A} \quad (17-9)$$

El esfuerzo que realiza una molécula durante el choque contra la pared depende de sus propiedades elásticas y de la velocidad con que se aproxima a la pared. Estas magnitudes son desconocidas. Es por ello que recurriremos al siguiente razonamiento:

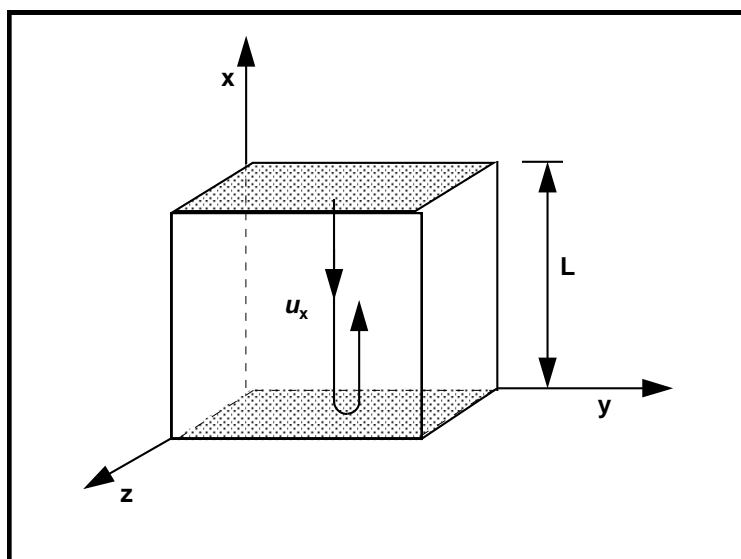


Figura 17 – 1.

Consideremos un cubo de arista L en el que existe una sola molécula de masa μ que se mueve con una velocidad u cuyas componentes son u_x , u_y y u_z . Estudiaremos primero el caso más sencillo, en el que la molécula se mueve en la dirección del eje x chocando alternativamente con las paredes perpendiculares al mismo (Figura 17 – 1). La presión media² que ejerce la molécula sobre la pared depende de la fuerza aplicada a la pared en cada choque y del intervalo de tiempo entre dos colisiones consecutivas. La fuerza sobre la pared perpendicular al eje x , f_x , puede expresarse

$$\begin{aligned} f_x &= \mu a_x \\ &= \mu \frac{du_x}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} (\mu u_x) \end{aligned}$$

Por lo tanto, para un intervalo de tiempo $\Delta\tau$

² Obviamente, carece de sentido hablar de presión media cuando se tiene una sola molécula, empleamos este concepto por analogía con la presión ejercida por un gran número de moléculas.

$$f_x \Delta\tau = \Delta(\mu u_x) \quad (17 - 10)$$

Como el choque es perfectamente elástico y normal a la pared la velocidad cambia de $-u_x$ a $+u_x$, mientras que las componentes u_y y u_z de la velocidad no experimentan variaciones. Por lo tanto, la variación de la cantidad de movimiento será

$$\Delta(\mu u_x) = \mu u_x - (-\mu u_x) = 2\mu u_x$$

Además

$$f_x = p_x A = p_x L^2$$

En el tiempo $\Delta\tau$ la molécula recorre una distancia $2L$ con movimiento rectilíneo y uniforme. Reemplazando f_x , $\Delta\tau$ y $\Delta(\mu u_x)$ de la ecuación (17 - 10) por los valores hallados se tiene

$$\Delta\tau = \frac{\Delta L}{u_x}$$

$$p_x L^2 \cdot \frac{2L}{u_x} = 2\mu u_x$$

de donde

$$p_x = \frac{\mu u_x^2}{L^3} \quad (17 - 11)$$

Análogamente se puede demostrar que

$$p_y = \frac{\mu u_y^2}{L^3} \quad (17 - 12)$$

y

$$p_z = \frac{\mu u_z^2}{L^3} \quad (17 - 13)$$

Si en lugar de una molécula hubiera N moléculas

$$p_x = N \frac{\mu \bar{u}_x^2}{L^3} \quad (17 - 14)$$

En esta expresión \bar{u}_x^2 es la velocidad cuadrática media según el eje x . Debemos utilizar la velocidad eficaz ya que no podemos suponer que todas las moléculas tengan la misma velocidad.

La experiencia nos muestra que la presión p que ejerce un gas encerrado en un recipiente tiene el mismo valor en cualquiera de las paredes, por lo tanto

$$p = p_x = p_y = p_z \quad (17 - 15)$$

y, de acuerdo con la (17 - 8)

$$p = \frac{N}{3} \frac{\mu \bar{u}^2}{L^3}$$

Siendo $L^3 = V$, el volumen de la caja, la expresión anterior toma la forma

$$p \cdot V = \frac{N}{3} \mu \bar{u}^2 \quad (17 - 16)$$

Supongamos ahora que la energía cinética de cualquier molécula sea

$$e = \frac{\mu u^2}{2}$$

Si promediamos para todas las moléculas los valores de sus energías cinéticas y velocidades, podemos escribir

$$\bar{e} = \frac{\mu \bar{u}^2}{2}$$

Aplicando este resultado a la ecuación (17 - 16)

$$pV = \frac{2}{3} N \bar{e} \quad (17 - 17)$$

Comparemos la ecuación (17 - 17) con la ecuación general de estado de los gases ideales

$$pV = nRT \quad (17 - 18)$$

Si la ecuación (17 - 18) describe el comportamiento macroscópico de un gas ideal, y este modelo fuese correcto, debería cumplirse que nRT depende de la energía cinética media de la N moléculas. Es decir

$$nRT = \frac{2}{3} N \bar{e}$$

Como el número de moles está vinculado al número de moléculas por la expresión

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$RT = \frac{2}{3} N_A \bar{e}$$

$N_A \bar{e}$ representa la energía cinética media de un mol de gas ideal, \bar{E}

$$\bar{E} = \frac{3}{2} RT \quad (17 - 19)$$

La ecuación (17 – 19), que resulta de conectar un resultado empírico, la ecuación de estado de un gas ideal, con la teoría cinética suministra una interpretación de la temperatura absoluta. Expresa que la energía cinética media de un gas ideal monoatómico es directamente proporcional a la temperatura absoluta. De aquí se diga que la temperatura absoluta sea una medida de la energía cinética media de ese gas ideal monoatómico. *Que la temperatura absoluta sea una medida o indicador de ese gas hipotético no significa una definición de temperatura, sino solamente una relación entre una propiedad mecánica de un determinado tipo de sistema y una propiedad termodinámica aplicable a cualquier tipo de sistema.*

De la ecuación (17 – 19) se desprende que:

A una temperatura dada todos los gases ideales monoatómicos tienen la misma energía cinética media.

En el cero absoluto la energía cinética media de un gas ideal monoatómico sería nula.

17 – 2.d. Leyes de los gases

Veamos cómo, utilizando los postulados de la teoría cinética y la ecuación (17 – 19) pueden explicarse algunas de las leyes experimentales antes estudiadas.

Consideremos una masa gaseosa ideal que se encuentra a una presión p_1 ocupando un volumen V_1 y que se la expansiona isotérmicamente hasta alcanzar el volumen V_2 a la presión p_2 . En su estado inicial, de acuerdo con la ecuación (17 – 17)

$$p_1 V_1 = \frac{2}{3} N \bar{e}$$

al alcanzar el estado final

$$p_2 V_2 = \frac{2}{3} N \bar{e}$$

Como el número de moléculas (N) es el mismo y a temperatura constante la energía cinética media de cada molécula no varía

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

que es la expresión de la ley de Boyle - Mariotte

En una mezcla de gases ideales la presión total estará dada por la suma de las fuerzas que por unidad de área producen los choques de cada clase de moléculas sobre las paredes del recinto. Cada clase de moléculas contribuye a la presión total con un término del tipo

$$p_i V = \frac{2}{3} N_i \bar{e}$$

Como $\sum N_i = N_T$ y \bar{e} es constante a T constante, como $pV = \frac{2}{3} N_T \bar{e}$

$$p = \sum p_i$$

que es la expresión de la ley de Dalton de las presiones parciales.

Además, si en volúmenes iguales de gases ideales distintos, medidos a la misma presión y temperatura, tenemos N_1 y N_2 moléculas, resulta de la (17 – 16)

$$p \cdot V = \frac{N_1 \mu_1 \bar{u}_1^2}{3}$$

y

$$p \cdot V = \frac{N_2 \mu_2 \bar{u}_2^2}{3}$$

Como a la misma temperatura

$$\mu_1 \bar{u}_1^2 = \mu_2 \bar{u}_2^2$$

$$N_1 = N_2$$

Es decir, volúmenes iguales de gases ideales distintos, a la misma presión y temperatura tienen el mismo número de moléculas (*Principio de Avogadro*).

La ecuación de estado (17 – 18) para un mol puede escribirse

$$pV^M = RT = \frac{1}{3} N_A \mu \bar{u}^2$$

y como el producto de la masa de una molécula por el número de Avogadro es la masa del mol (M)

$$RT = \frac{1}{3} M \bar{u}^2$$

Por lo tanto

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (17 - 20)$$

Ecuación que establece que la raíz cuadrada de velocidad cuadrática media de las moléculas que constituyen un gas ideal es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura absoluta e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar

Si se conoce la masa molar de un gas, se puede calcular la velocidad cuadrática media a cualquier temperatura en que el gas se comporte idealmente.

17 – 3. Distribución de velocidades en un gas ideal monoatómico.

Hemos visto que el número de choques contra una superficie y la presión que ejerce un gas sobre una superficie dependen solamente de la velocidad media y de la velocidad cuadrática media, respectivamente. Es decir, son independientes de las velocidades máximas o mínimas y de cómo se distribuyen las velocidades.

En 1858, J.C. Maxwell resolvió el problema de como se distribuyen las velocidades encontrando lo que se denomina *función de distribución*.

Imaginemos que, en un cierto instante, todos los vectores velocidad de todas las moléculas presentes en una masa gaseosa se trasladan a un origen común. Construyamos un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales como el de la Figura 17 – 2, donde los tres ejes representan las componentes X, Y y Z de la velocidad. Sea u la magnitud de la velocidad o velocidad numérica. Si llamamos u_x , u_y y u_z a las componentes de la velocidad en las tres direcciones X, Y y Z, para cada vector velocidad

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

Cada vector velocidad de la Figura 17 – 2 queda determinado por las coordenadas de su extremo (la punta de la flecha del vector). Podemos, por lo tanto, utilizar estos puntos en lugar del vector para identificar la posición de las moléculas. De esta manera nos planteamos el problema de como

determinar la forma en que estos puntos representativos están distribuidos en el espacio de velocidad de la Figura 17 – 2.

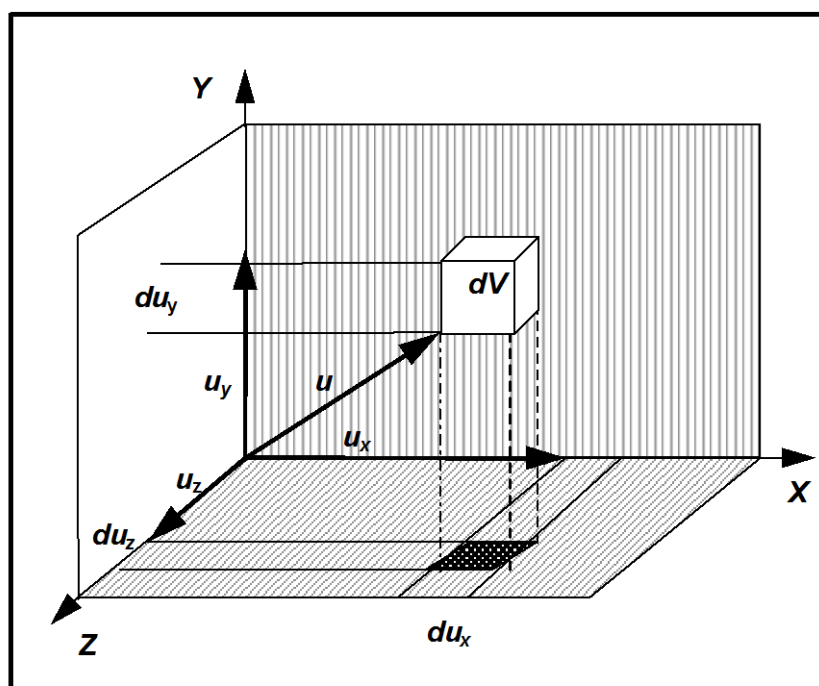


Figura 17 – 2.

Consideremos un cierto volumen elemental dV orientado en el espacio de manera tal que

$$dV = du_x du_y du_z$$

El número de puntos en ese volumen elemental nos da el número de moléculas presentes en el mismo. Esas moléculas tienen velocidades cuyas componentes están comprendidas entre u_x y $u_x + du_x$; u_y y $u_y + du_y$ y u_z y $u_z + du_z$.

Supongamos que el volumen dV es lo suficientemente grande como para contener un número relevante de moléculas, pero lo suficientemente pequeño respecto del volumen V que ocupa el gas como para ser considerado infinitesimal.

Del número total de moléculas o *puntos representativos* interesa saber cuántos tienen la componente según el eje X comprendida entre u_x y $u_x + du_x$; es decir, cuántos puntos representativos en la Figura 17 – 2 se encuentran en la capa de espesor du_x paralela al plano $u_y - u_z$ y a una distancia u_x de ese plano. Si llamamos dN_{u_x} a ese número y N al número total de moléculas, la fracción del total que hay en esa capa es

$$\frac{dN_{u_x}}{N}$$

Esta fracción dependerá, obviamente, de la velocidad de las moléculas en la dirección X, es decir

$$\frac{dN_{u_x}}{N} = \phi(u_x)$$

Pero, además, la fracción depende también del espesor de la capa que estamos considerando, esto es

$$\frac{dN_{u_x}}{N} = \phi du_x$$

Por lo tanto

$$\frac{dN_{u_x}}{N} = f(u_x) du_x$$

con lo cual

$$dN_{u_x} = Nf(u_x) du_x \quad (17 - 21)$$

Para justificar que la presión del gas en todas las direcciones es la misma, debemos asumir que

$$\frac{dN_{u_y}}{N} = f(u_y) du_y \quad (17 - 22)$$

y que

$$\frac{dN_{u_z}}{N} = f(u_z) du_z \quad (17 - 23)$$

Uno de los primeros problemas que se plantearon fue calcular qué fracción de las moléculas con componentes X de velocidad comprendidas entre u_x y $u_x + du_x$ tienen componentes de velocidad comprendidas entre u_y y $u_y + du_y$. Maxwell supuso que si el número de moléculas en el elemento de volumen es suficientemente grande³, el número de moléculas que tendrán componentes comprendidas en ese intervalo será igual al número de moléculas que tengan componentes comprendidas entre u_y y $u_y + du_y$.

Si llamamos $d^2N_{u_x u_y}$ al infinitésimo de segundo orden que representa el número de moléculas que simultáneamente tienen componentes X comprendidas entre u_x y $u_x + du_x$; y componentes Y comprendidas entre u_y y $u_y + du_y$, la fracción del total de la N moléculas que tienen moléculas con esas características será

³ Si el volumen es, por ejemplo, de $1 \mu^3$, puede considerarse elemental. Sin embargo aún en ese volumen el número de moléculas es de miles de millones.

$$\frac{d^2 N_{u_x u_y}}{dN_{u_x}}$$

Pero, de acuerdo con la (17 – 22)

$$\frac{dN_{u_y}}{N} = f(u_y) du_y$$

igualando estas fracciones

$$d^2 N_{u_x u_y} = dN_{u_x} f(u_y) du_y \quad (17 - 24)$$

Pero, por la (17 – 21)

$$dN_{u_x} = N f(u_x) du_x$$

de modo que

$$d^2 N_{u_x u_y} = N f(u_x) f(u_y) du_x du_y \quad (17 - 25)$$

Geoméricamente, $d^2 N_{u_x u_y}$ es el número de puntos representativos en aquella región del espacio de velocidad que es común a las dos franjas perpendiculares a los ejes u_x y u_y , respectivamente. Las líneas de puntos de la Figura 17 – 2 indican una parte de ese volumen común. Tiene la forma de un paralelepípedo rectángulo que – si du_x es igual a du_y , es de base cuadrada – se extiende desde $-\infty$ a $+\infty$.

Mediante el mismo razonamiento, el número de moléculas que tienen simultáneamente componentes X de la velocidad, comprendidas entre u_x y $u_x + du_x$; componentes Y, comprendidas entre u_y y $u_y + du_y$ y componentes Z, comprendidas entre u_z y $u_z + du_z$ será:

$$d^3 N_{u_x u_y u_z} = N f(u_x) f(u_y) f(u_z) du_x du_y du_z \quad (17 - 26)$$

Este es el número de puntos representativos en el elemento de volumen $du_x du_y du_z$ de la Figura 17 – 2, o sea el elemento de volumen común al prisma vertical y a la franja entre u_x y $u_x + du_x$.

El número de puntos representativos por unidad de volumen se llama densidad de puntos en el espacio de velocidades, se indica mediante la letra griega δ y estará dada por

$$\delta = \frac{d^3 N_{u_x u_y u_z}}{du_x du_y du_z} = N f(u_x) f(u_y) f(u_z) \quad (17 - 27)$$

Como la distribución de velocidades no puede arrojar una dirección preferente, es decir, es isótropa, la densidad de puntos tiene que tener el mismo valor para todos los elementos de volumen

que estén a la misma distancia radial del origen de coordenadas. Esto significa que la densidad es la misma en todos los puntos del interior de una capa esférica con centro en el origen de coordenadas. Consideremos ahora otro elemento de volumen, dV' , próximo a dV , en el que la densidad es distinta.

Siendo δ función de las velocidades de las componentes en las direcciones X, Y y Z, podemos escribir

$$d\delta = \left(\frac{\partial \delta}{\partial u_x} \right) du_x + \left(\frac{\partial \delta}{\partial u_y} \right) du_y + \left(\frac{\partial \delta}{\partial u_z} \right) du_z \quad (17 - 28)$$

$d\delta$ es diferencial exacta, pues su variación no depende de la trayectoria que provoca su modificación.

Como $f(u_x)$ es, por hipótesis, función exclusiva de u_x ; $f(u_y)$ y $f(u_z)$ son independientes de u_x , se tiene por la (17 - 27)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta}{\partial u_x} &= N \left[\frac{d}{du_x} f(u_x) \right] f(u_y) f(u_z) \\ &= N f'(u_x) f(u_y) f(u_z) \end{aligned}$$

en la que

$$f'(u_x) = \frac{d}{du_x} f(u_x) \quad (17 - 29)$$

Mediante un razonamiento similar, encontramos que

$$\frac{\partial \delta}{\partial u_y} = N f'(u_y) f(u_x) f(u_z)$$

y

$$\frac{\partial \delta}{\partial u_z} = N f'(u_z) f(u_x) f(u_y)$$

Consideremos ahora el caso especial en que las variaciones de du_x ; du_y y du_z sean tales que el segundo elemento de volumen (dV') se halla en la misma capa esférica que el primero (dV). En este caso $d\delta = 0$ y

$$N f'(u_x) f(u_y) f(u_z) du_x + N f'(u_y) f(u_x) f(u_z) du_y + N f'(u_z) f(u_x) f(u_y) du_z = 0$$

y

$$\frac{f'(u_x)}{f(u_x)} du_x + \frac{f'(u_y)}{f(u_y)} du_y + \frac{f'(u_z)}{f(u_z)} du_z = 0 \quad (17 - 30)$$

La (17 – 30) recibe el nombre de *ecuación de condición* y nos dice que si todas las moléculas están en la misma capa esférica concéntrica con el origen de coordenadas de manera que la densidad de puntos representativos es la misma, es decir que $d\delta = 0$, los diferenciales du_x ; du_y y du_z *no son independientes*, si lo fueran, la única condición para que la ecuación pudiera satisfacerse siempre sería que el coeficiente de cada uno en la (17 – 30) fuese nulo.

Empleando el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange, podemos combinar la (17 – 29) con la (17 – 30) y así obtener una ecuación que se cumpla para cualesquiera sean los valores de du_x ; du_y y du_z . Para ello multiplicaremos la ecuación (17 – 30) por un coeficiente indeterminado λ y la sumaremos a la (17 – 29)

$$\left[\frac{f'(u_x)}{f(u_x)} + \lambda u_x \right] du_x + \left[\frac{f'(u_y)}{f(u_y)} + \lambda u_y \right] du_y + \left[\frac{f'(u_z)}{f(u_z)} + \lambda u_z \right] du_z = 0 \quad (17 - 31)$$

Asignaremos a λ un valor tal que haga

$$\frac{f'(u_x)}{f(u_x)} + \lambda u_x = 0 \quad (17 - 32)$$

asignando tal valor, la (17 – 31) se reduce a

$$\left[\frac{f'(u_y)}{f(u_y)} + \lambda u_y \right] du_y + \left[\frac{f'(u_z)}{f(u_z)} + \lambda u_z \right] du_z = 0 \quad (17 - 33)$$

du_x , du_y y du_z no pueden ser independientes pues implicaría que los coeficientes de la (17 – 30) son *todos* nulos, pero dos variables sí pueden serlo. En este caso, se anulan los coeficientes de cada una y

$$\frac{f'(u_y)}{f(u_y)} + \lambda u_y = 0 \quad (17 - 34)$$

$$\frac{f'(u_z)}{f(u_z)} + \lambda u_z = 0 \quad (17 - 35)$$

Resulta así, que la (17 – 31) se satisface para valores cualesquiera de u_x , u_y y u_z ya que los tres coeficientes son nulos.

Recordando que

$$f'(u_x) = \frac{d}{du_x} f(u_x)$$

reemplazando en la (17 – 32)

$$\frac{1}{f(u_x)} \frac{d}{du_x} f(u_x) + \lambda u_x = 0$$

y

$$\frac{d[f(u_x)]}{f(u_x)} = -\lambda u_x du_x$$

cuya integración conduce a

$$\ln f(u_x) = -\frac{\lambda u_x^2}{2} + \ln \alpha$$

en la que a la constante de integración la denotamos con $\ln \alpha$. La ecuación anterior, en forma exponencial es

$$f(u_x) = \alpha \exp\left(-\frac{\lambda u_x^2}{2}\right)$$

y haciendo $\lambda / 2 = \beta^2$

$$f(u_x) = \alpha \exp(-\beta^2 u_x^2) \quad (17 - 36)$$

Dado que $f(u_y)$ y $f(u_z)$ obedecen a la misma ecuación diferencial que $f(u_x)$ tenemos

$$f(u_y) = \alpha \exp(-\beta^2 u_y^2) \quad (17 - 37)$$

$$f(u_z) = \alpha \exp(-\beta^2 u_z^2) \quad (17 - 38)$$

Hemos encontrado la forma de la función $f(u_x)$; quedando por establecer el significado de las constantes α y β .

Si reemplazamos $f(u_x)$, $f(u_y)$ y $f(u_z)$ en la ecuación (17 – 36), obtenemos para el número de puntos representativos de un elemento de volumen $du_x du_y du_z$ del espacio de velocidades

$$d^3 N_{u_x u_y u_z} = N \alpha^3 \exp[-\beta^2 (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)] du_x du_y du_z$$

o sea

$$d^3N_{u_x u_y u_z} = N\alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] du_x du_y du_z \quad (17 - 39)$$

y el número de puntos representativos por unidad de volumen

$$\delta = \frac{d^3N_{u_x u_y u_z}}{du_x du_y du_z} = N\alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] \quad (17 - 40)$$

De acuerdo con la hipótesis inicial de una distribución isotrópica de las velocidades, la densidad es función exclusiva de la velocidad numérica u . En la Figura 17 - 3 se representa la densidad δ en función de la velocidad numérica u . Siendo $u \geq 0$, la curva tendrá un valor máximo para $u = 0$ y disminuirá exponencialmente con u^2 .

La expresión

$$\delta = N\alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] \quad (17 - 41)$$

recibe el nombre de *función de distribución de Maxwell*.

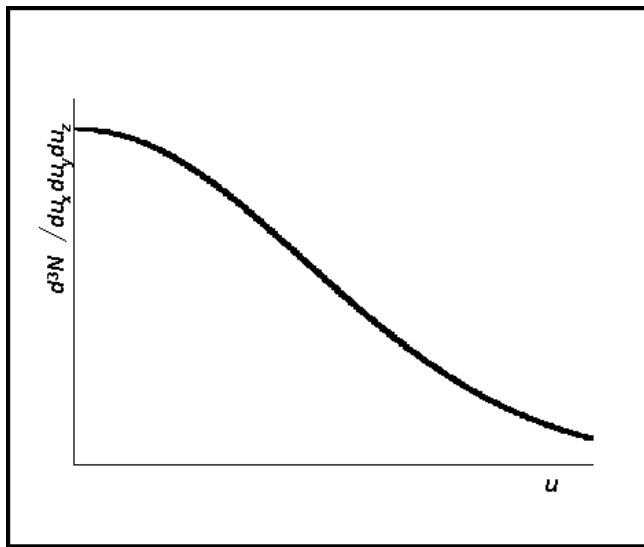


Figura 17 - 3. Curva de la función de distribución de Maxwell

Si se desea calcular el número de moléculas con velocidades cuyo módulo esté comprendido entre u y $u + du$, basta recordar que la densidad de puntos representativos es la misma en cualquier capa esférica delgada de radio u .

La superficie esférica de radio u es $4\pi u^2$ y si tiene un espesor du su volumen es $4\pi u du$.

Siendo la densidad

$$\delta = \frac{dN_u}{4\pi u^2 du} = N\alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] \quad (17 - 42)$$

resulta

$$dN_u = N\alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] \times 4\pi u^2 du \quad (17 - 43)$$

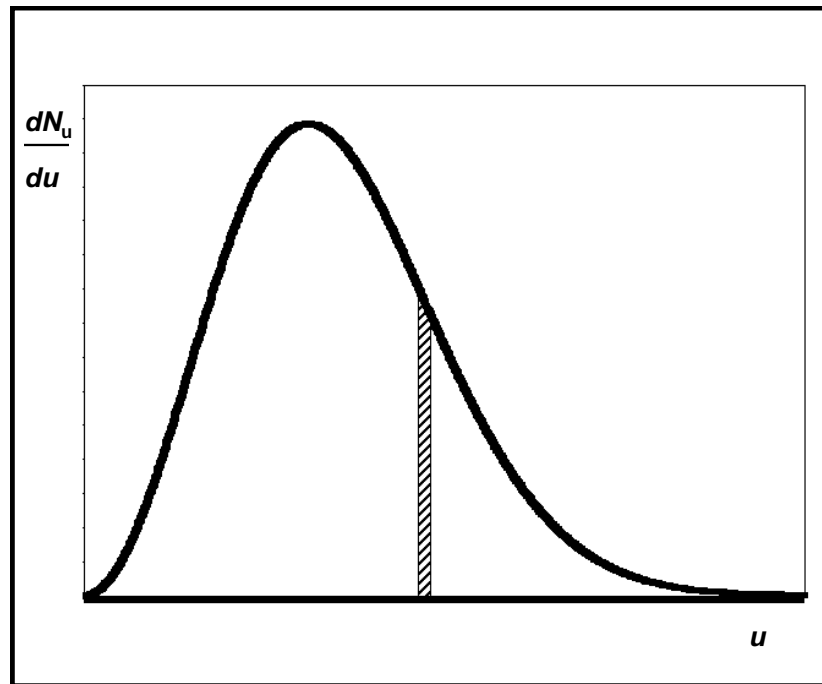


Figura 17 – 4. Función de distribución de velocidades escalares

La ecuación

$$\frac{dN_u}{du} = N\alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] \times 4\pi u^2 \quad (17 - 44)$$

es la función de distribución de Maxwell de velocidades numéricas. A diferencia de la función (17 – 41), no representa el número de puntos por unidad de volumen sino *el número de puntos representativos por unidad de intervalo de módulos de velocidad du*.

En la Figura 17 – 4, se representa la función de distribución de velocidades escalares. Dado que en la ecuación (17 – 44) figura u^2 , para $u = 0$ la función vale cero. La curva alcanza un máximo para un cierto valor de u y para valores mayores la curva decrece debido a la influencia decreciente del factor exponencial.

La región sombreada representa el número de moléculas con velocidades numéricas comprendidas entre u y $u + du$.

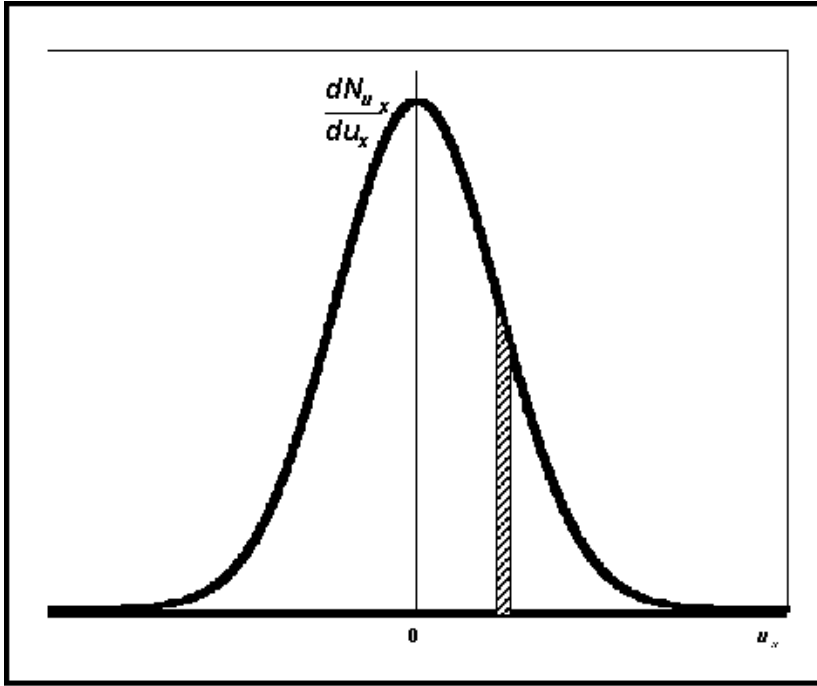


Figura 17 – 5. Función de distribución de Maxwell para una sola componente de la velocidad

El número de moléculas con componentes X de velocidad comprendidas en un entorno de u_x se encuentra reemplazando la (17 – 41) en la ecuación

$$dN_{u_x} = Nf(u_x)du_x \quad (17 - 45)$$

obteniéndose

$$dN_{u_x} = N\alpha \exp[-\beta^2 u_x^2] du_x \quad (17 - 46)$$

$$\frac{dN_{u_x}}{du_x} = N\alpha \exp[-\beta^2 u_x^2] \quad (17 - 47)$$

El primer miembro de la (17 – 47) representa el número de moléculas por unidad de intervalo de velocidades en la dirección X. Si se la representa en función de las velocidades en la dirección X, se obtiene una curva como la esquematizada en la Figura 17 – 5. La curva es simétrica y se extiende desde $u_x = -\infty$ hasta $+\infty$ con un valor máximo para $u_x = 0$. La región sombreada representa el número de moléculas con velocidades comprendidas entre u_x y $u_x + du_x$

El mismo tipo de curva que el de la Figura 17 – 5 se obtiene para las componentes de la velocidad según los ejes Y y Z.

Trataremos ahora de determinar el valor de las constantes α y β . Para ello, utilizaremos el hecho de que la integral de dN_u para todos los valores de u desde 0 hasta infinito es, precisamente, el número total de moléculas N .

$$N = \int_0^{\infty} dN_u = 4\pi N \alpha^2 \int_0^{\infty} u^2 \exp(-\beta^2 u^2) du \quad (17 - 48)$$

En este caso, el exponente de u en la integral definida es 2, por lo tanto, de acuerdo con la Tabla 17 - 1, el valor de la integral definida es $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} = \frac{1}{4\beta^3} \sqrt{\pi}$

valor que reemplazado en la (17 - 48) permite calcular α ,

$$\boxed{\alpha^3 = \frac{\beta^3}{\sqrt{\pi^3}}} \quad (17 - 49)$$

n	$f(n)$	n	$f(n)$
0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{x}{a}}$	4	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{x}{a^5}}$
1	$\frac{1}{2a}$	5	$\frac{1}{a^3}$
2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{x}{a^3}}$	6	$\frac{15}{16} \sqrt{\frac{x}{a^7}}$
3	$\frac{1}{2a^2}$	7	$\frac{3}{a^4}$

Tabla 17 - 1 $f(n) = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$

Por lo tanto, la función de distribución de las velocidades numéricas puede expresarse completamente en función de β .

$$dN_u = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \beta^3 u^2 \exp(-\beta^2 u^2) du \quad (17 - 50)$$

La velocidad media es

$$\bar{u} = \int \frac{u dN_u}{N} = \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} u^3 \exp(-\beta^2 u^2) du \quad (17 - 51)$$

En este caso el exponente de u en la integral es 3, por lo tanto, de la tabla 17 - 1 se encuentra que la integral vale

$$\frac{1}{2\beta^4}$$

De esta manera, la velocidad media es

$$\bar{u} = \frac{2}{\beta\sqrt{\pi}} \quad (17 - 52)$$

y

$$\beta = \frac{1}{\bar{u}} \frac{2}{\sqrt{\pi}}$$

La raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media, en cambio es

$$\begin{aligned} \sqrt{\bar{u}^2} &= \left[\int \frac{u^2 dN_u}{N} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \left[\frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty u^4 \exp(-\beta^2 u^2) du \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

En este caso, siendo 4 el exponente de u , a partir de la Tabla 17 – 1, la integral vale

$$\frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta^5}$$

Por lo tanto, la raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media es

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{\beta} \quad (17 - 53)$$

y

$$\beta = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\bar{u}^2}}$$

Comparando las ecuaciones (17 – 53) y (17 – 52) se encuentra que

$$\frac{\sqrt{\bar{u}^2}}{\bar{u}} = 1,0854 \quad (17 - 54)$$

Lo que justifica haber usado la velocidad media en algún razonamiento para simplificar los cálculos.

La velocidad más probable u_m es la correspondiente al radio de la capa esférica en el espacio de las velocidades que contiene el mayor número de moléculas. Es decir, hay más moléculas con velocidad u_m que con cualquier otra velocidad. Para poder determinar u_m se requiere hallar el valor de u que hace máxima a la función de distribución de velocidades numéricas, anulando su primera derivada respecto de u

$$\frac{d}{du} \left[\frac{4N}{\sqrt{\pi}} \beta^3 u^2 \exp(-\beta^2 u^2) \right] = 0 \quad (17 - 55)$$

Recordando que si n es par

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n \exp(-ax^2) dx = 2f(n)$$

y si n es impar

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n \exp(-ax^2) dx = 0$$

se obtiene

$$u_m = \frac{1}{\beta}$$

de donde

$$\beta = \frac{1}{u_m} \quad (17 - 56)$$

Si bien la constante β se puede expresar en función de cualquiera de estas velocidades, conviene expresarla en función de magnitudes macroscópicas determinables con mayor facilidad. En la sección 17 - 2.d, hemos encontrado que

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (17 - 57)$$

lo que nos permite escribir

$$\beta = \sqrt{\frac{M}{2RT}} = \sqrt{\frac{\mu}{2kT}} \quad (17 - 58)$$

Observamos que para una masa de un gas monoatómico que se comporta idealmente β es una constante que solo depende de la temperatura absoluta.

Problema

17.1. Calcular la raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media, la velocidad promedio y la velocidad más probable de una molécula de oxígeno a 300 K y a 1000 K. Comparar estos valores con los correspondientes al hidrógeno.

Solución:

La velocidad cuadrática media, está dada por la ecuación

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

A 300 K

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times 8,314 \times 300}{32,0}} = 15,29 \text{ m s}^{-1}$$

A 1000 K

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times 8,314 \times 1000}{32,0}} = 27,92 \text{ m s}^{-1}$$

La velocidad media está dada por

$$\bar{u} = \frac{2}{\beta\sqrt{\pi}}$$

con

$$\beta = \sqrt{\frac{M}{2RT}}$$

Con lo que

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

A 300 K

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 \times 8,314 \times 300}{3,1416 \times 32,0}} = 14,0 \text{ m s}^{-1}$$

A 1000 K

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 \times 8,314 \times 1000}{3,1416 \times 32,0}} = 25,72 \text{ m s}^{-1}$$

La velocidad más probable está dada por

$$u_m = \frac{1}{\beta}$$

Por lo tanto

$$\bar{u}_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

A 300 K

$$\bar{u}_m = \sqrt{\frac{2 \times 8,314 \times 300}{32,0}} = 12,49 \text{ m s}^{-1}$$

A 1000 K

$$\bar{u}_m = \sqrt{\frac{2 \times 8,314 \times 1000}{32,0}} = 22,80 \text{ m s}^{-1}$$

Observamos que para diferentes gases a las mismas temperaturas, las diferencias de sus velocidades se deben a sus diferentes masas molares. Por lo tanto

$$\sqrt{\bar{u}^2}(\text{O}_2) = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{O}_2}}} \quad \text{y} \quad \sqrt{\bar{u}^2}(\text{H}_2) = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{H}_2}}}$$

A partir de estas ecuaciones

$$\sqrt{\bar{u}^2}(\text{H}_2) = \sqrt{\bar{u}^2}(\text{O}_2) \sqrt{\frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{H}_2}}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2}(\text{H}_2) = \sqrt{\bar{u}^2}(\text{O}_2) \sqrt{\frac{32,0}{2,0}}$$

y

$$\sqrt{\bar{u}^2}(\text{H}_2) = 4\sqrt{\bar{u}^2}(\text{O}_2)$$

De la misma manera

$$\bar{u}(\text{H}_2) = 4\bar{u}(\text{O}_2)$$

y

$$\bar{u}_m(\text{H}_2) = 4\bar{u}_m(\text{O}_2)$$

A partir de la (17 – 58) y del valor de α encontrado en la (17 – 49) se obtiene

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\mu}{2kT}$$

La determinación experimental de las velocidades de los gases fue encarada por Otto Stern en 1921 quien calentaba un alambre de platino recubierto por plata a temperaturas cercanas al punto de fusión de este metal donde comenzaba la evaporación del metal. El alambre coincidía con el eje de un cilindro provisto de ranuras a través de las cuales podían pasar los átomos de plata que incidían sobre una pantalla de latón concéntrica con el cilindro, sobre la que se condensaba una delgada banda de plata. El dispositivo estaba encerrado por una campana de cristal en la que se había hecho el vacío para evitar el choque con las moléculas de los gases constituyentes del aire. Al hacer girar el cilindro a altas velocidades, la banda de plata se desplazaba respecto de su ubicación en reposo. Midiendo ese desplazamiento, y conocidos el diámetro del cilindro, su velocidad angular y la distancia desde la ranura hasta el blanco, Stern pudo determinar con bastante aproximación la velocidad de los átomos de plata a altas temperaturas. Posteriormente Zartmann y Ko, y el mismo Stern conjuntamente con Estermann y Simpson, perfeccionaron los métodos de determinación de velocidades moleculares para gases monoatómicos a altas temperaturas (bajo comportamiento ideal) estableciendo una excelente concordancia entre la teoría y los resultados experimentales

17 – 4. El principio de equipartición de la energía

Consideremos un gas monoatómico en condiciones de idealidad. La energía cinética de traslación de una molécula de ese gas asociada a la componente X de su velocidad vendrá dada por

$$\mathcal{E}_x = \frac{1}{2} \mu u_x^2 \quad (17 – 59)$$

donde μ es la masa de la molécula. El valor medio del cuadrado de las componentes X de velocidad de las moléculas que tienen la distribución de Maxwell, es

$$\bar{u}_x^2 = \frac{\int u_x^2 dN_{u_x}}{N} = \frac{1}{3} \bar{u}^2 = \frac{kT}{\mu}$$

Por lo tanto, la energía cinética media asociada con la componente X de sus velocidades viene dada por

$$\bar{\mathcal{E}}_x = \frac{1}{2} \mu \bar{u}_x^2 = \frac{1}{2} kT \quad (17 - 60)$$

y valores similares se obtienen para las energías cinéticas medias asociadas con las componentes Y y Z de sus velocidades. Pero como hemos encontrado que para un mol de gas ideal se cumple

$$\bar{E} = \frac{3}{2} RT \quad (17 - 61)$$

Para una molécula será

$$\bar{e} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \quad (17 - 62)$$

Siendo las direcciones X, Y y Z equivalentes, la energía cinética media de traslación de un gas monoatómico que se comporta idealmente es un tercio de la energía cinética media total. Cada variable independiente que se requiere especificar para determinar la energía de una molécula se llama *grado de libertad*. Como la energía cinética de traslación de una molécula queda determinada por las tres componentes de velocidad de su baricentro de masa, esa molécula tiene tres grados de libertad e inferimos que la energía cinética de traslación se divide por igual entre ellas. Por ello se habla de la *equipartición de la energía*, que es un “principio” en tanto que no se puede comprobar experimentalmente sino que se ratifica por sus consecuencias. Pero las moléculas no son puntos geométricos sino que tienen dimensiones finitas. Tienen, por lo tanto, momentos de inercia y energía cinética de rotación y de vibración. Si las moléculas tienen dos o más átomos, el número de grados de libertad aumenta. En resumen, las moléculas tienen varios “grados de libertad” de los cuales tres son debidos a su traslación, cualquiera sea la atomicidad de la molécula.

17 – 5. Teoría clásica de las capacidades caloríficas molares

En esta sección trataremos de encontrar una justificación de los valores que tienen las capacidades caloríficas molares a volumen y a presión constante para gases de la misma atomicidad bajo comportamiento ideal.

De acuerdo con la teoría cinética de la propiedad macroscópica “energía interna” de un gas es el resultado de la suma de las energías de movimiento de las partículas que lo forman.

Para un gas en condiciones de idealidad, la contribución de cada molécula a la energía del conjunto está dada por una expresión del tipo

$$\bar{e} = \frac{1}{2} f k T$$

donde f es el número de grados de libertad de la molécula. Para las N_A moléculas que integran un mol, será

$$\bar{E}^M = \frac{1}{2} f k N_A T = \frac{1}{2} f R T$$

La Termodinámica nos muestra que

$$C_V^M = \left(\frac{\partial \bar{E}^M}{\partial T} \right)_V$$

luego, a partir de la hipótesis cinética

$$C_V^M = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{2} f R T \right)_V = \frac{f}{2} R \quad (17 - 63)$$

La relación de Mayer establece que

$$C_p^M - C_V^M = R$$

de aquí se deduce que

$$C_p^M = R + \frac{f}{2} R \quad (17 - 64)$$

Además

$$\gamma = \frac{C_p^M}{C_V^M} = \frac{f + 2}{f} \quad (17 - 65)$$

De manera que, mientras la Termodinámica sólo nos predice valores de la diferencia o el cociente de las capacidades caloríficas molares, la teoría cinética – junto con el principio de equipartición – nos permiten establecer los valores individuales de estas magnitudes utilizando el número de grados de libertad. De las ecuaciones (17 – 63) y (17 – 64) se establece que las capacidades caloríficas molares de los gases ideales son *independientes de la temperatura*.

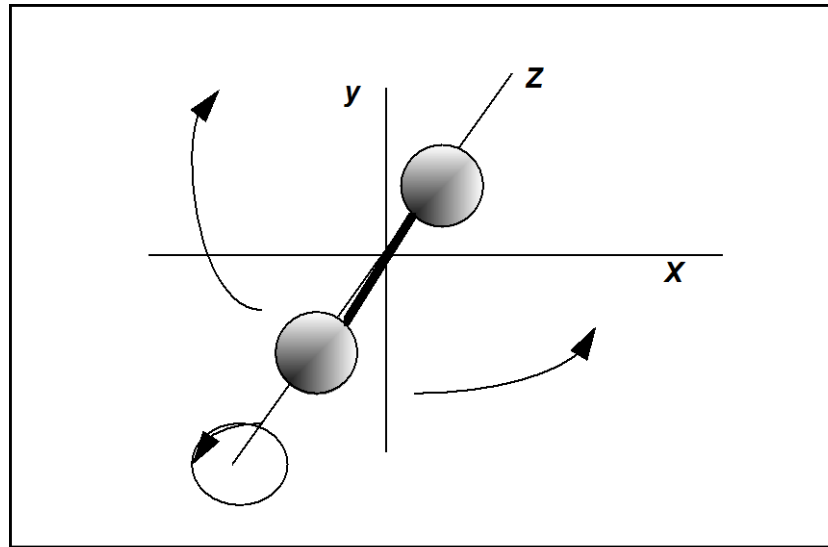


Figura 17 – 6. Molécula diatómica simétrica.

Supongamos que el gas que se comporta idealmente es monoatómico para el cual la energía sea totalmente energía cinética de traslación. Como en este caso hay sólo tres grados de libertad, $f = 3$. De aquí que

$$C_V^M = \frac{3}{2}R \quad C_p^M = \frac{5}{2}R \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

valores que coinciden notablemente con los resultados experimentales.

Si el gas que se comporta idealmente es diatómico, cobra importancia la rotación que puede experimentar la molécula alrededor del eje de unión. En la Figura 17 – 6 se representa una molécula diatómica orientada según un sistema arbitrario de ejes cartesianos.

Los momentos de inercia respecto de los ejes X e Y son mucho mayores que alrededor del eje Z, y si despreciamos este último, la molécula tiene dos grados de libertad de rotación y las dos cantidades que especifican la energía cinética de rotación son los componentes de la velocidad angular alrededor de los ejes X e Y. Además, como la unión química entre los átomos no es perfectamente rígida, los átomos pueden vibrar según la línea que los une. Esto introduciría dos grados de libertad vibracionales. Sin embargo, el efecto vibracional, en moléculas diatómicas, es bastante menor que el rotacional alrededor del eje Z, y puede despreciarse. Contabilizando cinco grados de libertad

$$C_V^M = \frac{5}{2}R; \quad C_p^M = \frac{7}{2}R; \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1,40$$

lo que coincide muy bien con los resultados experimentales para la mayoría de los gases diatómicos (el cloro es una excepción notable)

A medida que aumenta la complejidad de la molécula, los valores experimentales se van apartando de las predicciones teóricas, tanto por los efectos rotacionales y vibracionales como por el hecho que para gases con más de un átomo las capacidades caloríficas molares varían notablemente la temperatura. Así, el H₂ que a temperatura ambiente tiene un valor de $\gamma = 1,40$, cuando está a 20 K este valor aumenta a 1,67. Es decir, se comporta como monoatómico, lo que indicaría que a temperaturas muy bajas las rotaciones y vibraciones de los átomos no influyen para nada en el valor de la capacidad calorífica molar.

La teoría clásica resulta inadecuada para explicar sus diferencias con los resultados experimentales en gases con más de un átomo, aún bajo condiciones ideales. En cambio, la Mecánica Cuántica permite su explicación. Según esta teoría, todas las formas de energía están cuantificadas, es decir, la molécula no modifica su energía en forma continua sino que lo hace en cantidades definidas o cuantos. Los cuantos de traslación son muy pequeños, los de rotación algo mayores y los de vibración mucho mayores. Aún a las temperaturas más cercanas al cero absoluto en la que la sustancia sigue siendo gaseosa, todas sus moléculas tienen energía de traslación pero se encuentran en sus niveles cuánticos de vibración y de rotación más bajos – esto justifica, por ejemplo que a 3,5 K el H₂ se comporte como monoatómico – A medida que aumenta la temperatura pueden absorber energía del medio ambiente para provocar una modificación en el nivel de su energía rotacional, y sólo a temperaturas moderadamente elevadas pueden sufrir modificaciones en su nivel de energía vibracional. Esto explica por qué para la mayoría de los gases diatómicos a temperatura ambiente la energía de vibración no afecta las capacidades caloríficas molares. A medida que se eleva la temperatura aumenta el número de moléculas que absorben cuantos de energía vibracional con lo que su contribución a la capacidad calorífica molar aumenta. Esto explica por qué los valores de C_v^M de los gases diatómicos aumentan con el aumento de temperatura tendiendo a un valor de $7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, tal como se muestra en la Tabla 17 – 3.

Gas	0 °C	100 °C	200 °C	500 °C	1200 °C	2000 °C
H ₂	4,87	4,93	5,05	5,16	5,67	6,29
N ₂ , O ₂	4,99	5,05	5,15	5,47	6,13	6,3
HCl	5,00	5,09	5,27	5,46	6,13	6,9
Cl ₂	5,95	6,3	6,7	6,9	7,1	7,2

Tabla 17 – 3. Capacidades caloríficas molares a volumen constante en $\text{cal } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Las moléculas poliatómicas pueden ser lineales o no lineales. Las lineales, al igual que las diatómicas, tienen dos tipos de rotación mientras que las no lineales pueden rotar alrededor de los tres ejes. Para una molécula poliatómica lineal de n átomos hay 5 clases de movimientos debidos a traslación y rotación y, por consiguiente, $3n - 5$ modos de vibración. Para las no lineales estos modos son $3n - 6$. la capacidad calorífica molar a volumen constante máxima de una molécula poliatómica será la suma de los grados de libertad debido a los distintos tipos de movimientos posibles recordando que cada uno de ello contribuye con $\frac{1}{2}$ de R.

17 – 6. Gases reales, desviaciones del comportamiento ideal

Las leyes de los gases ideales fueron deducidas de la teoría cinética sobre la base de dos suposiciones importantes: que el volumen propio de las moléculas es despreciable frente al volumen total que ocupa la masa gaseosa y que las moléculas no se atraen ni se repelen por fuerzas gravitatorias o electrostáticas (postulado del choque elástico). Ninguna de estas dos suposiciones puede considerarse aplicable a los gases reales en todo el intervalo de temperaturas o presiones y, por lo tanto, por debajo de determinadas condiciones de presión o temperatura, éstos presentan desviaciones respecto del comportamiento ideal.

Si las moléculas no se atraerán entre sí, difícilmente podría el gas condensarse. Una de las propiedades más notorias de los líquidos es su cohesión y esta es atribuida a la atracción molecular, tanto en el líquido como en el gas. Además de las fuerzas de atracción, se puede demostrar que también deben existir fuerzas de repulsión entre las moléculas.

Por otra parte, la misma teoría cinética toma en cuenta el tamaño de las moléculas al desarrollar el estudio de los diámetros de choque. Precisamente, el diámetro de choque es la distancia entre moléculas a la cual la fuerza de atracción se hace igual a la fuerza de repulsión.

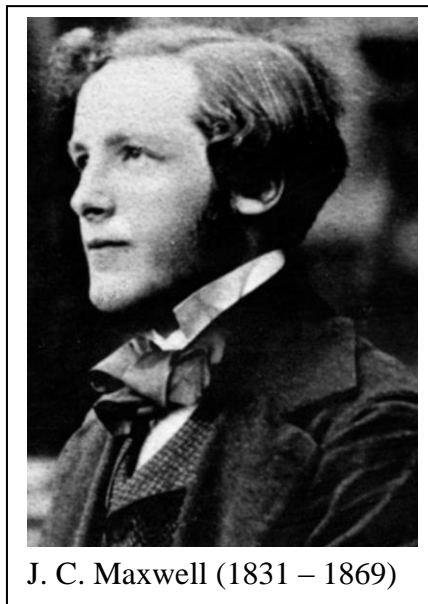
Para tomar en cuenta estos factores que apartan a los gases del comportamiento ideal, es que introducen correcciones a la ecuación de estado del gas ideal. Precisamente, la constante b de la ecuación de van der Waals – llamada *covolumen* – se debe a que las moléculas tienen volumen propio. En dicha ecuación el término a/V^{M^2} – llamado *presión interna* – es el factor de corrección que toma en cuenta las interacciones entre las moléculas.

17 – 7. Los métodos de la Termodinámica Estadística

El ejemplo dado en la sección anterior nos muestra un intento de relacionar propiedades mecánicas de un conjunto de partículas (energía cinética, velocidad, masa, cantidad de movimiento, etc.) con propiedades termodinámicas macroscópicas (por ejemplo, la temperatura). El desarrollo de la Termodinámica durante la segunda mitad del siglo XIX llevó a muchos científicos, entre ellos a Rudolph Clausius, a tratar de encuadrar los principios de la Termodinámica dentro de los principios de la Mecánica newtoniana. Pero todos los intentos chocaban con un inconveniente insalvable: desde el punto de vista de la Mecánica Clásica, las leyes del movimiento son, en principio, reversibles. Más aún, la Mecánica no objeta la reversibilidad temporal de ciertas transformaciones. Por lo tanto no se podía encontrar una justificación teórica a fenómenos tan sencillos como el efecto Joule – Thomson (expansión adiabática estrangulada de un gas). Si todos los movimientos de las moléculas de un gas son reversibles, ¿porqué un fenómeno espontáneo como la expansión estrangulada de un gas hacia una presión menor (o hacia el vacío) es irreversible?

Todos los intentos de derivar los principios de la Termodinámica a partir de los principios de la Mecánica han fracasado, solo se ha logrado una compatibilización parcial de ambas disciplinas para el caso de sistemas en equilibrio con el auxilio de la Estadística y de dos principios adicionales.

En teoría, si se conocieran simultáneamente las posiciones y velocidades de todas las partículas de un sistema dado, se podría determinar su estado en ese instante y aplicando las leyes de la Mecánica (Clásica y Cuántica) se podría establecer su evolución posterior. Sin embargo, esto es imposible, tanto por el principio de incertidumbre como por la imposibilidad fáctica de establecer simultáneamente las coordenadas termodinámicas de la enorme cantidad de partículas existentes aún en la masa más pequeña de materia detectable con una balanza



J. C. Maxwell (1831 – 1869)

Dado lo insalvable de ese problema, para predecir el comportamiento más probable de un conjunto grande de partículas se recurre a métodos estadísticos.

Los métodos que se emplean tratan esencialmente de encontrar la distribución de una cierta cantidad de energía entre un conjunto de N partículas idénticas o entre N sistemas formados cada uno de ellos por conjunto de N partículas idénticas. El primero de estos métodos estadísticos fue desarrollado por Ludwig Boltzmann a partir de los trabajos de John Clerk Maxwell sobre distribución de velocidades moleculares de un gas ideal. El segundo, fue empleado por vez primera por Josiah Williard Gibbs en 1902 su libro *Elementary Principles in Statistical Mechanics*.



L. Boltzmann (1844 – 1906)

En 1866 Ludwig Boltzmann, en un trabajo titulado "*On the mechanical meaning of the second law of thermodynamics*", había intentado “deducir” el Segundo Principio de la Termodinámica a partir de los principios de la Mecánica. Sin embargo, al hacerse pública la famosa carta de Maxwell a Tait en la que analizaba la hipotética forma de violar el Segundo Principio — mediante lo que Lord Kelvin llamaría “el demonio de Maxwell”⁴— quedó muy impresionado con la conclusión de Maxwell según la cual el Segundo Principio es un enunciado meramente estadístico.

Entusiasmado con esa idea desarrolló un método estadístico para estimar la distribución de energías de un sistema formado por N moléculas de un gas ideal. Esas moléculas tendrán, en general, distintas energías y por lo tanto estarán en distintos “estados”. Boltzmann postuló que el número de moléculas en un estado dado es proporcional a $\exp(-\epsilon_i / k_B T)$ donde ϵ_i es la energía del estado i y k_B es la

⁴ Una restricción que impediría que las moléculas de un gas pasasen de un recinto a otro de temperatura menor pero permitía el pasaje inverso, con lo cual en lugar de uniformarse la temperatura de los recintos en contacto, uno se calentase y el otro se enfriase.

constante de Boltzmann, que es la constante universal de los gases R dividida por el Número de Avogadro. La suma de los términos $\exp(-\varepsilon_i/kBT)$ en todos los estados de energía se conoce como *función de partición*. Estas funciones de partición se utilizan para obtener los valores de las propiedades termodinámicas, por ejemplo, entropía, entalpía y energía libre, función de trabajo. Se pueden calcular funciones de partición para las distintas formas de energía de movimiento de átomos y moléculas. En la práctica la función de partición total de un sistema de moléculas se obtiene evaluando por separado las funciones de partición traslacional, rotacional, vibracional, electrónica y nuclear de las mismas para lo cual se deben disponer los datos necesarios acerca de las moléculas, en particular se requiere conocer la masa, los momentos de inercia, las frecuencias vibracionales y los niveles electrónicos de energía.

El método de Boltzmann, si bien constituyó un avance en su época, tiene una restricción importante: *sólo es aplicable a sistemas en los cuales las partículas no interactúen entre sí*, con lo que virtualmente sólo es aplicable a gases que se comporten idealmente. No es aplicable a sistemas que no consistan en un gran número de constituyentes idénticos con energías “propias”. En un sólido la interacción con las partículas vecinas es tan fuerte que es imposible dividir mentalmente la energía entre esas partículas.

El método de Gibbs consiste en una aplicación diferente de los mismos resultados matemáticos del método de Boltzmann y es aplicable, en forma general, a la casi totalidad de los sistemas termodinámicos. Consiste en imaginar mentalmente la existencia de un conjunto enormemente grande de N sistemas similares al sistema en estudio el cual es el promedio estadístico de esos N sistemas.

17 – 8. Conjuntos y postulados

Las propiedades macroscópicas de los sistemas se suelen clasificar en propiedades “mecánicas” y propiedades “no mecánicas”. Por propiedades “mecánicas” queremos significar, por ejemplo, presión, energía, volumen, número de moléculas, etc., todas las cuales pueden ser definidas en términos puramente mecánicos (cuánticos o clásicos) sin introducir, por ejemplo, el concepto de temperatura. Ejemplos de variables termodinámicas “no mecánicas” son la temperatura, la entropía, la energía libre (de Gibbs o de Helmholtz), el potencial químico, etc.

Consideremos una variable mecánica típica como la presión. Si quisiéramos calcular la presión de un sistema termodinámico a partir de consideraciones moleculares tendríamos que calcular la fuerza por unidad de área ejercida sobre las paredes del sistema teniendo en cuenta los cambios de estado del sistema con el tiempo. La fuerza en sí misma sería una función del tiempo. Por lo tanto, necesitaríamos conocer cual sería tiempo promedio en el que la fuerza ejercida sobre las paredes tiene un determinado valor. Para ello deberíamos tomar un período de tiempo lo suficientemente grande para alisar todas las fluctuaciones. Ese lapso debería ser lo suficientemente grande como para que el promedio temporal de la fuerza sea independiente del valor de la fuerza en el instante inicial τ_0 .

Debido al enorme número de partículas presentes en un sistema típico y al hecho que están interactuando unas con otras, tal cálculo hipotético está, por supuesto, completamente fuera del alcance tanto en la Mecánica Cuántica como en la Clásica. El método del conjunto de sistemas de Gibbs obvia estas dificultades sobre la base de aceptar la vigencia de dos postulados. La validez de esos postulados radica en la concordancia entre las conclusiones que de ellos se deducen y los resultados experimentales. Hasta ahora no hay evidencia experimental disponible que arroje dudas sobre la corrección de los postulados de la Termodinámica Estadística.

Antes de establecer los postulados debemos introducir el concepto de un “ensamble” o “conjunto” de sistemas. Un conjunto de sistemas es, simplemente, una colección (mental) de un gran número N de sistemas, cada uno construido para ser una réplica de un nivel termodinámico (macroscópico) del sistema termodinámico real cuyas propiedades estamos investigando. Por ejemplo, supongamos que el sistema de nuestro interés tiene un volumen V , contiene N moléculas de un componente simple y está inmerso en un gran baño a la temperatura T . Los valores asignados N , V y T son suficientes para determinar el estado termodinámico del sistema. En este caso el conjunto consistiría en N sistemas, todos los cuales están construidos para duplicar el estado termodinámico (N , V , T) y el ambiente (sistema cerrado inmerso en un baño calorífico) del sistema original. Si bien desde el punto de vista termodinámico todos los sistemas del conjunto son idénticos, desde el nivel molecular no lo son. Esto no es de extrañar, de hecho, hay un número extremadamente grande de estados cuánticos (o clásicos) diferentes que pueden dar como promedio un estado termodinámico dado. Para dar un ejemplo, si el sistema consiste en un miligramo de gas hidrógeno, en él se encuentran unas 3×10^{20} moléculas. Obviamente tres números, por decir los valores de N , V y T son realmente inadecuados para especificar el estado molecular (o microscópico) detallado de un sistema que contiene tantas moléculas.

Debemos notar que cuando usamos el término “estado cuántico” debe entenderse que nos referimos específicamente a estados *energéticos* (por ejemplo, autoestados de energía o estados estacionarios).

En un conjunto construido por replicación de un sistema termodinámico dado en un ambiente dado, y en cualquier instante del tiempo, están representados muchos estados cuánticos diferentes de los distintos sistemas del conjunto. En esos estados cuánticos diferentes, la presión instantánea calculada sería, en general, diferente. El “conjunto promedio” de la presión es entonces el promedio de los valores instantáneos de las presiones, dando el mismo *peso a cada sistema* del conjunto al calcular el promedio. Un conjunto promedio similar puede ser calculado para cualquier variable mecánica que pueda tener valores diferentes en los distintos sistemas del conjunto.

Establecemos ahora el primer postulado:

El promedio temporal (para un tiempo lo suficientemente grande) de una variable mecánica M del sistema termodinámico real es igual al conjunto promedio de M , en el límite de $N \rightarrow \infty$ siempre que los sistemas en el conjunto repliquen el estado termodinámico y el ambiente del sistema real en estudio.

Esto es, este postulado — llamado a veces *hipótesis ergódica* — nos dice que podemos reemplazar un promedio temporal de un sistema real por un promedio instantáneo de un gran número de sistemas “representativos” del sistema real. El primer postulado necesita además alguna información sobre la probabilidad relativa de ocurrencia de diferentes estados cuánticos en los sistemas del conjunto para poder computar realmente el conjunto promedio. Esta información es suministrada a través de un segundo postulado.

Notemos que el conjunto promedio de M en el límite de $N \rightarrow \infty$ a que nos referimos más arriba debe ser independiente del tiempo. De otro modo, el sistema original que el conjunto “representa” no estaría en equilibrio.

En este capítulo, estableceremos los detalles para los tres entornos más importantes:

un sistema aislado (N , V y E , constantes, donde E es la energía del sistema);

un sistema cerrado isotérmico (N , V y T constantes) y

un sistema isotérmico abierto (N es variable mientras que μ , V y T , donde μ es el potencial químico, son constantes)

(En general escribimos N y μ para el número de partículas, pero se sobreentiende que si el sistema está formado por más de un componente debe reemplazarse N por N_1, N_2, \dots y μ por μ_1, μ_2, \dots)

En los tres casos anteriores, los conjuntos representativos se llaman *microcanónico*, *canónico* y *gran canónico*, respectivamente.

El segundo postulado afirma:

En un conjunto ($N \rightarrow \infty$) representativo de un sistema termodinámicamente aislado, los sistemas del conjunto están distribuidos uniformemente, esto es, con igual probabilidad o frecuencia, sobre los estados cuánticos posibles compatibles con los valores especificados de N , V y E del sistema real.

En otras palabras, cada estado cuántico está representado por el mismo número de sistemas en el conjunto o, si se selecciona al azar un sistema del conjunto, la probabilidad que se lo encuentre en un estado cuántico particular es la misma para todos los estados cuánticos posibles. Una implicación relacionada con este postulado, cuando se lo combina con el primer postulado, es que el sistema simple *aislado* de interés real (que sirve como prototipo para los sistemas del conjunto) pasa, en un período largo de tiempo, igual cantidad de tiempo en cada uno de los estados cuánticos disponibles. Este segundo postulado se llama usualmente “*principio de probabilidades iguales a priori*”.

El valor de E a que hace referencia el segundo postulado debe ser uno de los niveles de energía del sistema mecánico-cuántico definido por N y V . Dado que N es extremadamente grande, los niveles de energía para tales sistemas deben estar tan próximos que prácticamente son continuos y

más aún, cada uno de esos niveles tendrá una degeneración extremadamente alta. En general, vamos a denotar con $\Omega(N, V, E)$ el número de estados cuánticos asociados con el nivel de energía E de un sistema mecánico-cuántico definido por N y V . Así el “número de estado cuánticos posibles” que indica el segundo postulado es Ω .

Se podrá argumentar que desde el punto de vista operacional E no se puede conocer con precisión sino que hay cierta indeterminación ΔE en el valor de E . Para todos los propósitos termodinámicos, esta complicación es completamente irrelevante. Por eso, en aras de la simplicidad, la ignoraremos.

A partir de los dos postulados anteriores se pueden derivar las propiedades esenciales de los conjuntos canónico y gran canónico.

17 – 9. El factor de Boltzmann

Presentaremos ahora una manera sencilla (y aproximada) de llegar al factor de Boltzmann sobre la base de la energía de un *conjunto microcanónico*. Como vimos en la sección anterior tal conjunto se caracteriza por estar formado por un elevado número N de sistemas idénticos aislados. En el sistema real E , N y V son constantes. Cada uno de los sistemas del conjunto replica el estado termodinámico y el ambiente del sistema real en estudio.

De acuerdo con el primer postulado, el promedio temporal (para un tiempo lo suficientemente grande) de la energía E del sistema termodinámico real es igual al conjunto promedio de E . Esto significa que si E es la energía del sistema real, su valor será igual al promedio de las energías $E_1, E_2, \dots, E_j \dots$ de los sistemas que forman el conjunto (siempre que el número de sistemas sea suficientemente grande). Si $n_1, n_2, n_3, \dots, n_j, \dots$ son los números de sistemas que forman el conjunto que tienen las respectivas energías $E_1, E_2, \dots, E_j \dots$ tendremos

$$n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_j + \dots = \sum n_i = N$$

y

$$\frac{n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 + \dots + n_j E_j + \dots}{N} = \frac{\sum n_i E_i}{N} = E$$

A su vez, la energía E_i de cualquiera de los sistemas del conjunto microcanónico es el resultado de la suma de las energías de los átomos, moléculas o iones individuales que lo forman. La energía de cada una de estas partículas está cuantificada y los autovalores (discretos) de la misma se pueden calcular a partir de la Mecánica Cuántica.

Cada sistema del conjunto tiene uno de los valores de la energía. Para encontrar la distribución de la energía aceptamos que:

La probabilidad de encontrar un sistema con la energía E_i es $P_i = n_i / N$. Esa probabilidad depende de la energía E_i ; por consiguiente,

$$P_i = f(E_i) \quad (17 - 66)$$

Asimismo la probabilidad de encontrar un sistema con la energía E_j es

$$P_j = f(E_j) \quad (17 - 67)$$

Supongamos que escogemos dos sistemas del conjunto; la probabilidad P_{ij} de que un sistema tenga energía E_i y que el otro tenga energía E_j es el producto de las probabilidades individuales.

$$P_{ij} = P_i P_j = f(E_i) f(E_j) \quad (17 - 68)$$

Supongamos que apareamos sistemas al azar para formar $N/2$ pares de sistemas. La probabilidad de que un par tenga energía $E_i + E_j$ es también P_{ij} y debe ser la misma función de la energía para la pareja que el P_{ij} es del sistema individual; P_{ij} diferirá, como máximo, en una constante multiplicativa B , ya que el número total de sistemas implicados es diferente. Por lo tanto

$$P_{ij} = B f(E_i + E_j) \quad (17 - 69)$$

Combinando esto con el resultado expresado por la ecuación (17 - 68) obtenemos la ecuación funcional

$$f(E_i) f(E_j) = B f(E_i + E_j) \quad (17 - 70)$$

La ecuación (17 - 70) se satisface si $f(E_i)$ tiene la forma

$$f(E_i) = B e^{-\beta E_i} \quad (17 - 71)$$

En esta ecuación β es una constante positiva y el signo negativo del exponencial se escoge a fin de evitar una probabilidad infinita de encontrar sistemas con energía infinita. La constante β debería ser la misma para todos los sistemas del conjunto, de otra manera no se satisfaría la relación funcional (17 - 70). Si bien los sistemas tienen energías diferentes, el hecho que se encuentren en equilibrio indica que están todos a la misma temperatura. La temperatura es una propiedad "no mecánica" común a todos los sistemas. Como β es una propiedad mecánica común a todos los sistemas establecemos la siguiente correspondencia.

$$\beta \leftrightarrow 1 / k_B T \quad (17 - 72)$$

k_B recibe el nombre de *constante de Boltzmann*⁵.

Notemos que en la (17 – 72) no hemos empleado el signo igual. El signo que figura en la misma nos dice que hemos establecido una correspondencia (arbitraria) entre dos propiedades de un sistema, una mecánica y otra “no mecánica”

Finalmente, la probabilidad es

$$P_i = B e^{-E_i/k_B T} \quad (17 - 73)$$

La constante B se determina mediante la condición de que la suma de las probabilidades de todos los estados posibles de energía es la unidad.

$$\sum P_i = 1 \quad (17 - 74)$$

Por lo tanto

$$B \sum e^{-E_i/k_B T} = 1 \quad (17 - 75)$$

La sumatoria de la (17 – 75) se denomina *función de partición*, o *suma de estados* y se representa por el símbolo Q .

$$Q = \sum e^{-E_i/k_B T} \quad (17 - 76)$$

En consecuencia $B = 1/Q$ y

$$P_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Q} \quad (17 - 77)$$

Conociendo la probabilidad de encontrar al sistema con energía E_i se puede calcular la energía termodinámica U del sistema que es el promedio de la energía del conjunto.

$$U = \langle E \rangle = \frac{\sum_i n_i E_i}{N}$$

como $n_i/N = P_i$ esto resulta

$$U = \sum_i P_i E_i \quad (17 - 78)$$

⁵ El valor numérico de k_B ($= R/N_A$) se puede obtener a partir de la distribución de velocidades moleculares de un gas monoatómico ideal desarrollada por Maxwell.

Por el mismo razonamiento, cualquier propiedad $Y(E_i)$ de un sistema que sea función de la energía tiene un promedio $\langle Y \rangle$ dado por

$$\langle Y \rangle = \sum P_i Y(E_i) \quad (17 - 79)$$

El argumento supone que las probabilidades de elegir un sistema con energía E_i y otro con energía E_j son independientes. La independencia de las probabilidades implica que la distribución es aleatoria.

17 – 10. Conjunto canónico

En un conjunto canónico, el sistema real — que no es aislado sino cerrado — tiene un volumen fijo V , un número fijo N de moléculas (que haremos N_1, N_2, \dots si el sistema es multicomponente) y está inmerso en una gran fuente de calor a la temperatura T . La fuente de calor se supone “muy grande” para que sea consistente con el uso que haremos más adelante del límite $N \rightarrow \infty$. Nuestro primer objetivo es establecer el método necesario para calcular los valores medios de las variables mecánicas del sistema, tales como energía y presión. En vista del primer postulado, esto significa que necesitamos poder calcular el *conjunto promedio* de tales variables. Esto a su vez, se puede hacer si conocemos el valor de la variable particular en cuestión en un dado estado cuántico y la fracción del conjunto de sistemas que están en ese estado cuántico. Notemos que debido a que en este caso el sistema termodinámico no está aislado sino que está en contacto con una fuente de calor, la energía del sistema puede fluctuar, por lo tanto, deberán ajustarse los valores de los estados cuánticos pertenecientes a los distintos niveles de energía E_i .

Dado que en un determinado estado cuántico las variables mecánicas tienen valores bien definidos (de hecho se puede usar esta propiedad como definición de “variable mecánica”), la tarea que queda es determinar la fracción de sistemas en el conjunto que tienen un estado cuántico dado (o la probabilidad de que un sistema del conjunto elegido arbitrariamente se encuentre en un estado cuántico determinado). Este es el problema que consideraremos ahora.

Como hemos establecido que el sistema experimental se encuentra inmerso en un gran reservorio de calor a la temperatura T , cada sistema del conjunto representativo del real debe encontrarse también en un gran reservorio de calor a la temperatura T . Específicamente contemplemos la siguiente disposición que satisface este requerimiento. Imaginemos \mathbf{N} sistemas macroscópicos como los de nuestro conjunto cada uno de ellos con N y V (duplicando los valores del sistema experimental) agrupados juntos en un entramado (Figura 17 – 7). Las paredes entre los diferentes sistemas del conjunto son conductoras del calor pero impermeables a las partículas. Para establecer la temperatura T imaginamos que el grupo entero de sistemas (es decir, el conjunto) está inmerso en un gran reservorio de calor a la temperatura T . Después que se alcanza el equilibrio se coloca un aislante térmico en las paredes exteriores del conjunto (representado esquemáticamente en la Figura 17 – 7 por la doble línea) y el conjunto es sacado de la fuente térmica. Todo el conjunto es ahora un sistema *aislado* de volumen $\mathbf{N} V$, de $\mathbf{N} N$ partículas y una energía total que simbolizaremos con E_t ($t = \text{total}$). Observemos que cada sistema del conjunto está inmerso en una

gran fuente térmica a la temperatura T , como se requiere para que el conjunto sea representativo del sistema termodinámico original. De esta manera, los restantes $\mathbf{N} - 1$ sistemas del conjunto sirven como fuente térmica para cualquier sistema seleccionado.

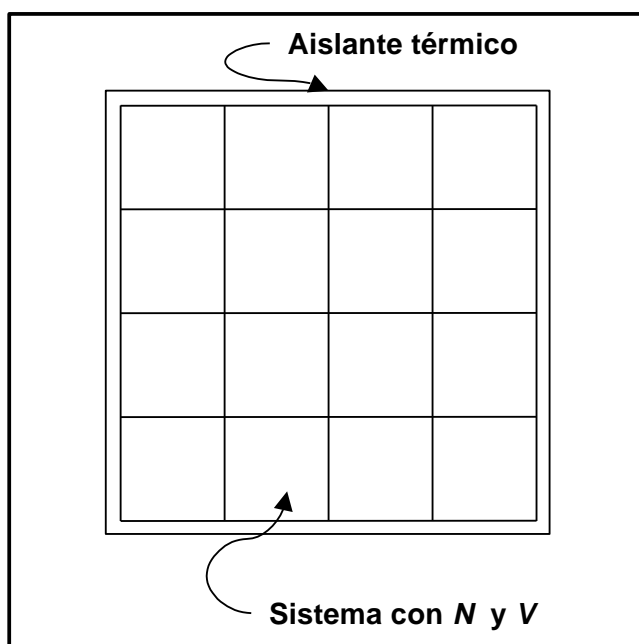


Figura 17 – 7. Conjunto canónico de \mathbf{N} sistemas cada uno con N y V .

Como el conjunto en sí mismo es un sistema aislado *podemos aplicar el segundo postulado a todo el conjunto*. Así, el conjunto canónico completo mostrado en la Fig. 17 – 7, es estimado ahora como un sistema termodinámico caracterizado por las variables $\mathbf{N} V$, $\mathbf{N} N$ y E_t . Nos referiremos a este sistema como un “supersistema” a fin de evitar confundirlo con el sistema cerrado isotérmico original. El segundo postulado nos dice entonces que cada estado cuántico posible de este supersistema es igualmente probable y, por consiguiente, debe dársele igual peso en los cálculos de los valores promedio que nos interesen.

Volvamos ahora a un sistema individual del conjunto canónico. Como sistema mecánico-cuántico está caracterizado por N y V . Hagamos una lista de todos los valores de las energías posibles en orden creciente de autovalores de energía $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$. Aquí, por conveniencia, ponemos en la lista cada estado en forma separada, de modo que cuando ocurre degeneración algunos valores sucesivos E_j tendrán el mismo valor numérico.

Como cada sistema en el conjunto canónico tiene los mismos N y V , todos los sistemas tienen el mismo conjunto de estados de energía, representados por $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$. Supongamos ahora que observamos simultáneamente los estados de energía de cada sistema en el conjunto y contamos el número de sistemas encontrados en cada uno de los estados listados. Llamemos n_1 al número de sistemas encontrados en el estado E_1, \dots, n_j en el estado E_j , etc. El conjunto de los números $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$ es una “distribución”. Por supuesto, será posible observar muchas distribuciones, pero obviamente todas tienen que satisfacer las relaciones

$$\sum_j n_j = \mathbf{N} \quad (17 - 80)$$

$$\sum_j n_j E_j = E_t \quad (17 - 81)$$

Al disponer en un cierto orden a los sistemas individuales (de tamaño macroscópico) en el supersistema (conjunto canónico) los hemos “individualizado”. Entonces, el estado energético de todo el supersistema puede ser completamente especificado si indicamos los estados de energía de cada uno de los sistemas que lo forman (por ejemplo, $E_1, E_2, \dots, E_j \dots$).

Para dar un ejemplo simple, supongamos que hemos formado el supersistema mediante cuatro sistemas A, B, C y D ($\mathbf{N} = 4$) y que los estados posibles de energía para cada sistema sean E_1, E_2 y E_3 . Entonces uno de los posibles estados de energía del supersistema podría ser:

A	B	C	D
E_2	E_3	E_2	E_1

Por supuesto que (por la ecuación 17 – 81)

$$E_1 + 2 E_2 + E_3 = E_t$$

Aquí $n_1 = 1, n_2 = 2, n_3 = 1$. Realmente, hay en el supersistema 12 estados posibles consistentes con esta distribución. Tres de ellas son

A	B	C	D
E_2	E_2	E_3	E_1
E_2	E_3	E_2	E_1
E_3	E_2	E_2	E_1

Pero hay cuatro conjuntos de este tipo, correspondientes a las cuatro posibles asignaciones de E_1 (E_1 en A, en B, en C y en D). En general el número de estados del supersistema $\Omega_t(n)$ compatible con una dada distribución $n_1, n_2, \dots, n_j \dots$ está dado por la conocida fórmula combinatoria

$$\Omega_t(n) = \frac{(n_1 + n_2 + \dots + n_j + \dots)!}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots} = \frac{\mathbf{N}!}{\prod_j n_j!} \quad (17 - 82)$$

Estamos intentando encontrar la probabilidad de observar un estado cuántico determinado (por ejemplo E_j) en un sistema elegido del conjunto canónico (o la fracción de sistemas de ese conjunto que tienen el estado E_j). Para una distribución particular $n_1, n_2, \dots, n_j \dots$ esta probabilidad o fracción es, para el estado E_j n_j / \mathbf{N} . Pero en general hay muchas distribuciones posibles para N, V, \mathbf{N} y E_j . Lo que necesitamos es la probabilidad general, esto es un valor promedio de n_j / \mathbf{N} para esas

distribuciones basado sobre la asignación de igual peso a cada estado del supersistema. La asignación de igual peso a los estados del supersistema implica inmediatamente que el peso asignado a cada distribución, al calcular el promedio sobre diferentes distribuciones, debe ser proporcional a $\Omega_t(n)$ para esa distribución.

Consideremos ahora el ejemplo numérico anterior y supongamos además que hay sólo dos distribuciones que satisfacen la condición de las ecuaciones (17 – 80) y (17 – 81), a saber

$$n_1 = 1, n_2 = 2, n_3 = 1, \quad \Omega_t(n) = \frac{(1+2+1)!}{1!2!1!} = 12$$

$$n_1 = 2, n_2 = 0, n_3 = 2, \quad \Omega_t(n) = \frac{(2+0+2)!}{2!0!2!} = 6$$

La probabilidad de observar E_3 en la primera distribución es $3/12 = \frac{1}{4}$ y en la segunda distribución es $3/6 = \frac{1}{2}$, mientras que la probabilidad general es $\frac{1}{3}$

$$\bar{n} = \frac{1 \times 12 + 2 \times 6}{12 + 6} = \frac{4}{3}, \quad \frac{\bar{n}}{\mathbf{N}} = \frac{1}{3}$$

En general la probabilidad requerida para observar un estado cuántico dado E_j en un sistema arbitrario del conjunto canónico es

$$P_j = \frac{\bar{n}_j}{\mathbf{N}} = \frac{1}{\mathbf{N}} \frac{\sum_n \Omega_t(n) n_j(n)}{\sum_n \Omega_t(n)} \quad (17 - 83)$$

donde $n_j(n)$ es el valor de n_j en la distribución n . La sumatoria es sobre todas las distribuciones que satisfacen las ecuaciones (17 – 80) y (17 – 81). Por supuesto, por definición, $\sum_j P_j = 1$.

Un cálculo directo de la suma de la (17 – 82) cuando \mathbf{N} es muy grande es imposible. Sin embargo al ser \mathbf{N} muy grande, se puede demostrar⁶ que sólo el término máximo contribuye efectivamente a la suma. En consecuencia se puede tomar para Ω el término mayor en lugar de la suma, con lo que el problema se reduce a calcular el valor máximo de la función

$$\Omega_t(n) = \frac{\mathbf{N}!}{\prod_j n_j!}$$

Por comodidad operatoria, haremos los cálculos utilizando $\ln \Omega_t$ que por ser función monótona de Ω_t , tendrá sus máximos coincidentes con los de esta:

⁶ Esta demostración no es inmediata. Su desarrollo puede verse en **Rushbrooke, G.S.**, *Introduction To Statistical Mechanics*. Oxford Univ. Press (1960). Pág. 334 al 347.

$$\ln \Omega_t(n) = \ln N! - \sum_j \ln n_j!$$

Dado que N es muy grande, podemos utilizar la aproximación de Stirling para el cálculo de factoriales

$$\ln N! \cong N \ln N - N$$

y

$$\ln \Omega_t(n) \cong N \ln N - N - \sum_j n_j \ln n_j + \sum_j n_j$$

y como

$$\sum_j n_j = N$$

$$\ln \Omega_t(n) \cong N \ln N - \sum_j n_j \ln n_j$$

como la probabilidad $P_j = n_j/N$ podemos escribir

$$\ln \Omega_t(n) \cong N \ln N - N \sum_j \frac{n_j}{N} \ln n_j = N \ln N - N \sum_j P_j \ln (NP_j)$$

Desarrollando $\ln (NP_j)$ y sabiendo que $\sum_j P_j = 1$

$$\ln \Omega_t(n) = -N \sum_j P_j \ln P_j$$

Esta expresión vincula el número de estados del supersistema formado por N sistemas réplicas del sistema cerrado real con el estado cuántico más probable y de acuerdo con la (17 – 81) debe ser proporcional a la energía media del supersistema. Por lo tanto podemos escribir

$$-N \sum_j P_j \ln P_j \propto \bar{E}_t \quad (17 - 84)$$

Tendremos que postular una constante de proporcionalidad para transformar la (17 – 84) en una igualdad. Observamos que si bien los sistemas que forman el supersistema tienen distintos valores de energía, se encuentran todos a la misma temperatura T . Siendo T una propiedad “no mecánica” común a todos que se mantiene constante elegimos como constante de proporcionalidad a la propiedad mecánica β dada por la (17 – 72) y

$$\begin{aligned} \ln \Omega_t(n) &= -N \sum_j P_j \ln P_j = \beta \bar{E}_t \\ &= \frac{\bar{E}_t}{k_B T} \end{aligned} \quad (17 - 85)$$

Haciendo $\bar{E}_t / T = S_t$ y reordenando

$$S_t = k_B \ln \Omega_t(n)$$

El valor de la propiedad S del sistema se obtiene dividiendo S_t/N

$$S = k_B \ln \Omega(n) \quad (17 - 86)$$

Donde hemos reemplazado el número de estados del supersistema $\Omega_t(n)$ por el número de estados del sistema $\Omega(n)$

La función S se llama *entropía lógica* o *entropía matemática* del sistema en estudio. Tiene las mismas dimensiones que la entropía termodinámica y los resultados experimentales muestran total coincidencia entre los valores numéricos correspondientes a las variaciones de ambas entropías. Debido a ello se las suele identificar bajo el nombre genérico de *entropía*.

Mientras que la entropía termodinámica se define por $dS = (\delta Q/T)_{rev}$, por lo que sólo se pueden establecer variaciones de esa función, la entropía lógica al definirse por la (17 - 86) permite establecer valores absolutos de la misma. Tales valores se estiman hoy en día a partir de medidas espectroscópicas que reflejan los estados cuánticos de las partículas constituyentes de los sistemas.

Otra manera de expresar la entropía lógica en función de la probabilidad de encontrar al sistema en un estado de energía E_i para el cual la probabilidad es P_i , se obtiene combinando la (17 - 86) con la (17 - 85) para un solo sistema

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad (17 - 87)$$

17 - 11. Funciones termodinámicas en términos de la función de partición

Al derivar la (17 - 76) respecto de la temperatura a volumen constante⁷

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{k_B T^2} \sum_i E_i e^{-E_i/k_B T}$$

⁷ Si bien los valores E_i de las energías que se obtienen a partir de la ecuación de Schrödinger son independientes de la temperatura, pueden ser dependientes del volumen

de donde

$$k_B T^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \sum_i E_i e^{-E_i/k_B T} \quad (17 - 88)$$

Observamos que, de la ecuación (17 - 77)

$$e^{-E_i/k_B T} = Q P_i$$

Por consiguiente

$$k_B T^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \sum_i E_i Q P_i = Q \sum_i E_i P_i \quad (17 - 89)$$

De acuerdo con la (17 - 78) la sumatoria de la (17 - 89) es la energía interna U . Encontramos entonces que

$$\boxed{U = \frac{k_B T^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V} \quad (17 - 90)$$

La (17 - 90) establece la relación entre la energía interna del sistema y la función de partición.

Para encontrar la relación entre la entropía y la función de partición, tomamos logaritmos en la (17 - 76)

$$\ln P_i = -\frac{E_i}{k_B T} - \ln Q$$

Reemplazando esta expresión en la ecuación (17 - 87)

$$S = -k_B \sum_i P_i \left[-\frac{E_i}{k_B T} - \ln Q \right] = -k_B \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_i P_i E_i - \ln Q \sum_i P_i \right]$$

como $\sum_i P_i = 1$ y $\sum_i P_i E_i = U$

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Q$$

Combinando este resultado con la (17 - 90)

$$S = \frac{k_B T}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V + k_B \ln Q$$

$$S = k_B \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \ln Q \right] \quad (17 - 91)$$

Problema.

17.2. Dos sistemas son idénticos en todos sus aspectos excepto que en uno de ellos las moléculas son distinguibles y en el otro no lo son. Calcule la diferencia entre sus entropías molares.

La expresión de la entropía en términos de la función de partición es

$$S = k_B \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \ln Q \right]$$

para moléculas distinguibles

$$\ln Q = N \ln q$$

y

$$S_{dis} = k_B N \left[T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + \ln q \right]$$

para moléculas indistinguibles

$$\ln Q = N \ln q - N \ln N + N$$

y

$$S_{indis} = k_B N \left[T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + \ln q - \ln N + 1 \right]$$

Por lo tanto

$$S_{dis} - S_{indis} = N k_B (\ln N + 1)$$

Para 1 mol $N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ y $k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ de donde

$$N k_B = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{dis} - S_{indis} = 8,3145 [(\ln 6,022 \times 10^{23}) - 1] = 446,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

La capacidad calorífica a volumen constante de un sistema es

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Derivando la (17 – 90) respecto de la temperatura a volumen constante

$$\boxed{C_v = k_B T \left[T \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_v + 2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v \right]} \quad (17 - 92)$$

La función de trabajo está definida por $A = U - TS$ luego, a partir de la (17 – 90) y la (17 – 91)

$$A = \frac{k_B T^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v - \frac{k_B T^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v + k_B T \ln Q$$

$$\boxed{A = -k_B T \ln Q} \quad (17 - 93)$$

La expresión del Primer Principio para una transformación infinitesimal, reversible en la que no hay trabajo útil es

$$dU = TdS - pdV$$

Si, además, la transformación es isotérmica

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p$$

y

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

$$= T \left[\frac{k_B T}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial T \partial V} + k_B \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \right] - \frac{k_B T^2}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial T \partial V}$$

$$\boxed{p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T} \quad (17 - 94)$$

La función de estado entalpía está definida por $H = U + pV$. Por lo tanto, a partir de la (17 – 90) y la (17 – 94)

$$H = \frac{k_B T^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v + k_B T V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

O sea

$$\boxed{H = k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \right]} \quad (17 - 95)$$

La función de estado energía libre está definida por $G = H - TS$. Por lo tanto, a partir de la (17 - 95) y la (17 - 91)

$$G = k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \right] - k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \ln Q \right]$$
$$\boxed{G = k_B T \left[V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T - \ln Q \right]} \quad (17 - 96)$$

Las ecuaciones (17 - 90) a (17 - 96) vinculan las propiedades termodinámicas con la función de partición Q . Esta última está relacionada con los niveles energéticos del sistema. A su vez, los niveles energéticos del sistema están relacionados con los niveles de energía de las partículas (átomos, iones o moléculas) que forman el sistema. En consecuencia, si encontramos las expresiones que den la función de partición en función de las energías de las moléculas habremos encontrado el nexo entre las propiedades macroscópicas del sistema y sus propiedades moleculares.

Problema

17.3. Utilizando la función de partición, establecer expresiones para S , A y G para un gas monoatómico en función de M , V y T . Calcúlense estas funciones para un mol de argón a 1 atm y 298,15 K y a 1 atm y 1000 K.

Solución:

$$S = k_B \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \ln Q \right]$$

Como para el gas ideal monoatómico

$$\ln Q = N \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V - N \ln N + N$$

que se puede reordenar

$$\ln Q = N \frac{3}{2} \ln T + N \ln V + \frac{3}{2} N \ln m + \frac{3}{2} N \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} - N \ln N + N$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = \frac{3N}{2T} \text{ y } T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = \frac{3N}{2}$$

y

$$S = k_B N \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln V + \frac{3}{2} \ln m + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} - \ln N + 1 \right) + \frac{3}{2} k_B N$$

Como se trata de 1 mol de argón $N = N_A$; $k_B N_A = R$ y $V = RT/p$ y $m = M/N_A$

$$\begin{aligned} \frac{S}{R} &= \frac{3}{2} \ln T + \ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{M}{N_A} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} - \ln N_A + 1 + \frac{3}{2} \\ &= \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N_A} + \frac{3}{2} \ln \frac{M}{N_A} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} + \frac{5}{2} \end{aligned}$$

Como la masa de una molécula de argón será el cociente entre la su masa molar (M) y el número de Avogadro

$$\frac{S}{R} = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{N_A h^2} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln M + \frac{3}{2} \ln T + \ln V$$

$$\frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2 \times 3,1416 \times 1,3806 \times 10^{-23}}{6,022 \times 10^{23} \times [6,62 \times 10^{-34}]^2} \right) = 70,86$$

$$70,86 + 2,5 = 73,36$$

$$\boxed{\frac{S}{R} = 73,36 + \frac{3}{2} \ln M + \frac{3}{2} \ln T + \ln V}$$

La función de trabajo A es

$$A = -k_B T \ln Q$$

Como

$$S = k_B \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \ln Q \right]$$

es

$$\ln Q = \frac{S}{k_B} - T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = \frac{S}{k_B} - \frac{3N}{2}$$

y

$$A = -k_B T \left[\frac{S}{k_B} - \frac{3N}{2} \right] = \frac{3}{2} k_B N T - S T$$

$$\frac{A}{N k_B T} = \frac{3}{2} - \frac{S}{N k_B T}$$

Siendo

$$G = k_B T \left[V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T - \ln Q \right]$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = \frac{N}{V}$$

es

$$G = k_B N T - k_B N \ln Q = A + k_B N T$$

Para 1 mol de argón ($M = 39,948$) a $298,15 \text{ K}$ y 101325 Pa y siendo $V = RT/p$

$$\frac{S}{R} = 73,36 + \frac{3}{2} \ln 39,948 + \frac{3}{2} \ln 298,15 + \ln \frac{8,314 \times 298,15}{101325}$$

$$S = 83,738 \times 8,314 \text{ J/K mol} = 696,2 \text{ J/K mol}$$

Para 1 mol de argón a $298,15$ y 1 atm , la función de trabajo A

$$\frac{A}{R} = T \left(\frac{3}{2} - \frac{S}{R} \right) = 298,15 \times \left(\frac{3}{2} - \frac{83,738}{8,314} \right) = -2555$$

$$A = -2555 \times 8,314 \text{ J/K mol} = -21,242 \text{ kJ/K mol}$$

$$G = A + RT = -21242 \frac{J}{mol} + 8,314 \frac{J}{mol K} \times 298,15 K = -18,76 \frac{kJ}{mol}$$

Para un mol de argón a 1000 K y 1 atm

$$\frac{S}{R} = 73,36 + \frac{3}{2} \ln 39,948 + \frac{3}{2} \ln 1000 + \ln \frac{8,314 \times 1000}{101325}$$

$$= 86,753$$

$$S = 86,753 \times 8,314 J/K mol = 721,26 J/K mol$$

$$\frac{A}{R} = T \left(\frac{3}{2} - \frac{S}{R} \right) = 1000 \times \left(\frac{3}{2} - \frac{86,753}{8,314} \right) = -8935$$

$$A = -8935 \times 8,314 J/K mol = -74,285 kJ/K mol$$

$$G = A + RT = -74285 \frac{J}{mol} + 8,314 \frac{J}{mol K} \times 1000 K = -65,972 \frac{kJ}{mol}$$

17 – 12. Función de partición molecular

Supongamos que nuestro sistema en estudio está formado por un número N de partículas y que en un instante dado su energía sea E_i . Esta energía será la resultante de sumar las energías individuales de todas las partículas $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N$ más la energía debida a la interacción entre ellas, que podemos denotar con W . De este modo podemos escribir

$$E_i = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N + W \quad (17 - 97)$$

Las interacciones entre las partículas podrán ser de cualquier intensidad e inclusive, como en el caso del gas ideal, nulas. Se puede demostrar que para un sistema de N partículas indistinguibles que no interaccionen entre sí, la relación entre la función de partición del sistema y la función de partición de las partículas es

$$Q = \frac{1}{N!} q^N \quad (17 - 98)$$

En la que la función de partición de las partículas q es

$$q = \sum_i e^{-\varepsilon_i/k_B T} \quad (17 - 99)$$

En esta última sumatoria están incluidos todos los estados cuánticos de las partículas. Se la denomina, en general, *función de partición molecular*. Para explicitar que puede haber g_i estados cuánticos degenerados, la (17 - 99) se suele escribir

$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T} \quad (17 - 100)$$

Tomando logaritmos en la (17 - 98)

$$\ln Q = - \ln N! + N \ln q$$

Aplicando la aproximación de Stirling

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

$$\ln Q = N \ln q - N \ln N + N \quad (17 - 101)$$

Esta es la relación que vincula a Q con q . Reemplazando $\ln Q$ por su equivalente (17 - 101) en las ecuaciones (17 - 90) a (17 - 96) se obtienen todas las propiedades termodinámicas macroscópicas de un sistema en función de la distribución de las energías de las partículas que lo forman.

17 - 13. Potencial químico de un componente en una mezcla gaseosa ideal

Un caso sencillo de vinculación de una propiedad macroscópica de un sistema con la función de partición molecular lo constituye el potencial químico de un componente en una mezcla gaseosa ideal

El potencial químico de un componente i en cualquier mezcla se define como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,N}$$

Expresión en la que n_i es el número de moles del componente i en la mezcla. Se puede demostrar que para gases ideales $dG_{p,T} = dA_{V,T}$. En consecuencia, para una mezcla gaseosa ideal podemos escribir

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V,T,N}$$

El número de moles n_i está dado por la relación entre el número de moléculas del componente N_i y el número de Avogadro N_0 , $n_i = N_i/N_0$. Luego

$$\mu_i = N_0 \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{V,T,N}$$

Consideremos una mezcla gaseosa ideal formada por N_A moléculas del componente A y N_B moléculas del componente B . En este caso, la función de partición Q del sistema de la (17 – 98) deberá escribirse

$$Q = \frac{q_A^{N_A} q_B^{N_B}}{N_A! N_B!}$$

y

$$\ln Q = N_A \ln q_A + N_B \ln q_B - \ln N_A! - \ln N_B!$$

Aplicando la aproximación de Stirling, $\ln N! \approx N \ln N - N$

$$\ln Q = N_A \ln q_A + N_B \ln q_B - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B$$

Derivando respecto a N_A a V , T y N constantes

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} \right)_{V,T,N} = \ln q_A - \ln N_A - 1 + 1 = \ln \left(\frac{q_A}{N_A} \right)$$

$$\mu_A = N_0 \left(\frac{\partial A}{\partial N_A} \right)_{V,T,N} = -N_0 k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} \right)_{V,T,N} = -N_0 k_B T \ln \left(\frac{q_A}{N_A} \right)$$

y como $N_0 k_B = R$, la constante universal de los gases

$$\boxed{\mu_A = -RT \ln \left(\frac{q_A}{N_A} \right)} \quad (17 - 102)$$

Esta ecuación vincula el potencial químico de un componente en una mezcla gaseosa ideal con la función de partición por molécula.

17 – 14. La función de partición de un gas monoatómico

En esta sección trataremos de explicitar la función de partición para un gas monoatómico. Este es el caso más sencillo debido a que, si despreciamos los efectos del campo gravitatorio, las moléculas monoatómicas poseen únicamente energía traslacional y electrónica. La contribución de esta última a las propiedades del sistema es solo importante en las condiciones próximas a la ionización. De modo que si el gas se encuentra lejos de estas condiciones podemos considerar que los átomos del mismo solo poseen energía de traslación. Si llamamos ϵ_t a la energía de traslación de un átomo podemos escribirla en función de las energías de cada componente del movimiento

$$\epsilon_t = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z$$

Dado que estas energías son aditivas, la función de partición traslacional q_t puede expresarse como un producto de tres factores:

$$q_t = q_x q_y q_z \quad (17 - 103)$$

Podemos considerar que cada átomo gaseoso en el recinto que lo contiene se comporta como una partícula en una caja. Para simplificar el razonamiento supondremos que el átomo se mueve únicamente en una dirección x pudiendo recorrer, en esa dirección, todo el ancho de la caja, que identificaremos con L_x . Tal como se demuestra al tratar el problema de la partícula en una caja, los distintos valores de energía que puede tener el átomo en esas condiciones están dados por

$$\epsilon_x = \frac{n^2 h^2}{8mL_x^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (17 - 104)$$

También hemos visto que a medida que aumenta el tamaño de la caja el espaciamiento entre los niveles de energía se va achicando hasta que se hace imposible distinguirlos mediante los métodos de observación usuales. Por ello escogeremos un nuevo conjunto de niveles de energía, los separaremos en bandas de ancho $d\epsilon$ y consideraremos que todos los g_i niveles de energía comprendidos entre ϵ_i y $\epsilon_i + d\epsilon_i$ tienen todos la misma energía ϵ_i . Esto es, ese nivel de energía tiene una degeneración g_i . Sobre esta base, y de acuerdo con la ecuación (17 – 100), podemos escribir

$$q_x = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (17 - 105)$$

Para calcular g_i debemos calcular el espaciamiento entre dos niveles consecutivos mediante la (17 – 104)

$$\epsilon_{n+1} - \epsilon_n = \left[(n+1)^2 - n^2 \right] \frac{h^2}{8mL_x^2} = (2n+1) \frac{h^2}{8mL_x^2}$$

Si n es muy grande, entonces $2n + 1 \approx 2n$.

De la (17 – 104) tenemos

$$n^2 = \frac{4L_x^2}{h^2} \times 2m\varepsilon$$

y

$$2n = \frac{8L_x}{h} \left(\frac{m\varepsilon}{2} \right)^{1/2}$$

Por lo tanto

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n \cong \frac{8L_x}{h} \left(\frac{m\varepsilon}{2} \right)^{1/2} \frac{h^2}{8mL_x^2} = \frac{h}{L_x} \left(\frac{\varepsilon}{2m} \right)^{1/2}$$

El número de estados de energía degenerados g_i que se encuentran en un intervalo de energía $d\varepsilon$ se obtiene dividiendo el intervalo $d\varepsilon$ por el espaciamiento entre los niveles $\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n$

$$g = \frac{d\varepsilon}{\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n} = \frac{L_x}{h} \left(\frac{2m}{\varepsilon} \right)^{1/2} d\varepsilon$$

Reemplazando el valor de g en la función de partición y cambiando la sumatoria por la integral por los valores de ε entre 0 e ∞ en la ecuación (17 – 105)

$$q_x = \int_0^\infty \frac{L_x}{h} \left(\frac{2m}{\varepsilon} \right)^{1/2} e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon \quad (17 - 106)$$

Haciendo $y^2 = \varepsilon/k_B T$ resulta $d\varepsilon = 2k_B T y dy$. Reemplazando este valor en la (17 – 106)

$$q_x = \frac{2L_x}{h} (2mk_B T)^{1/2} \int_0^\infty e^{-y^2} dy$$

De la tabla de integrales se obtiene que

$$\int_0^\infty e^{-y^2} dy = \frac{1}{2} \pi^{1/2}$$

De aquí encontramos que

$$q_x = \frac{L_x}{h} (2\pi mk_B T)^{1/2}$$

De manera análoga, si las dimensiones de la caja en las direcciones y y z son L_y y L_z

$$q_y = \frac{L_y}{h} (2\pi m k_B T)^{1/2} \quad q_z = \frac{L_z}{h} (2\pi m k_B T)^{1/2}$$

De acuerdo con la (17 – 103) la función de partición traslacional q_t será el producto de las funciones en las tres direcciones y como $L_x L_y L_z = V$, el volumen de la caja

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (17 - 107)$$

Hemos visto que la (17 – 101) es la relación que vincula a Q con q . Podemos ahora explicitarla reemplazando en ella q_t por su equivalente de la (17 – 107)

$$\ln Q = N \ln q_t - N \ln N + N$$

$$\ln Q = N \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V - N \ln N + N \quad (17 - 108)$$

Las ecuaciones (17 – 90) a (17 – 96) vinculan las propiedades termodinámicas con la función de partición Q . De modo que combinando cualquiera de ellas con la (17 – 108) obtenemos los valores de las propiedades termodinámicas macroscópicas de un gas ideal monoatómico en función de las propiedades moleculares del mismo. A modo de ejemplo, calculemos la energía interna de N moléculas de gas ideal monoatómico.

La energía interna vendrá dada por

$$U = \frac{k_B T^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad (17 - 90)$$

$$= k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

Derivando la (17 – 108) respecto de la temperatura a volumen constante

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = \frac{3N}{2T} \quad (17 - 109)$$

y

$$U = \frac{3}{2} k_B N T$$

Si en particular, la cantidad de gas ideal es un mol, el número de moléculas es el número de Avogadro, cuyo producto por k_B es la constante R y la energía interna molar es

$$U^M = \frac{3}{2}RT \quad (17 - 110)$$

Valor que coincide con el encontrado, mediante la teoría cinética del gas ideal monoatómico, para la energía cinética media de dicho gas.

$$\bar{E} = \frac{3}{2}RT \quad (17 - 19)$$

La capacidad calorífica a volumen constante del gas ideal monoatómico es

$$C_V = k_B T \left[T \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V + 2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \right] \quad (17 - 92)$$

A partir del resultado de la (17 - 109)

$$\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V = -\frac{3}{2} \frac{N}{T^2}$$

Por lo tanto

$$C_V = \frac{3}{2} k_B N$$

Si en particular, la cantidad de gas ideal es un mol, el número de moléculas es el número de Avogadro, cuyo producto por k_B es la constante R y la capacidad calorífica molar es

$$C_V^M = \frac{3}{2}R \quad (17 - 111)$$

Valor que coincide con el calculado a partir de la teoría cinética y con los experimentos.

Derivando la (17 - 108) respecto del volumen a temperatura constante

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = \frac{N}{V} \quad (17 - 112)$$

Hemos visto que la presión viene dada por

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (17 - 94)$$

por lo tanto

$$p = \frac{k_B N T}{V}$$

Para un mol de gas ideal, el número de moléculas es el número de Avogadro y el volumen es el volumen molar V^M . De aquí se tiene

$$pV^M = RT \quad (17 - 113)$$

Que es la ecuación de estado del gas ideal.

17 – 15. Función de partición de vibración

Si las partículas que componen el sistema sólo presentan movimiento vibracional, las energías permitidas están dadas por

$$\varepsilon_\nu = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \nu = 0, 1, 2, \dots,$$

donde ν_0 es la frecuencia natural del oscilador. Usando este valor de la energía la función de partición molecular de vibración toma la forma

$$q_\nu = \sum e^{-\varepsilon_\nu / k_B T} = \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-(\nu+1/2)h\nu_0 / k_B T}$$

En esta sumatoria se incluyen todos los valores de ν desde cero hasta infinito. Haciendo

$$e^{-h\nu_0 / k_B T} = y$$

$$q_\nu = y^{1/2} \sum_{\nu=0}^{\infty} y^\nu = y^{1/2} (1 + y + y^2 + \dots)$$

Como $(1 + y + y^2 + y^3 + \dots) = 1 / (1 - y)$

$$q_v = \frac{y^{1/2}}{1-y}$$

o

$$q_v = \frac{e^{-h\nu_0/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu_0/k_B T}} \quad (17 - 114)$$

La relación $h\nu_0/k_B$ tiene las dimensiones de una temperatura y, como se trata de valores constantes para cada oscilador se la llama *temperatura característica* del oscilador, θ ,

$$\theta = \frac{h\nu_0}{k_B}$$

La temperatura característica de una sustancias es del orden de los 300 K y la frecuencia de vibración suele ser del orden de 10^{12} s^{-1}

Expresada en términos de la temperatura característica la (17 - 114) presenta la forma

$$q_v = \frac{e^{-\theta/2T}}{1 - e^{-\theta/T}} \quad (17 - 115)$$

Cuando la temperatura del oscilador es muy alta respecto de θ , es decir cuando $T \gg \theta$

$$q_v \rightarrow \frac{e^{-\theta/2T}}{1 - [1 - \theta/T + \dots]} \rightarrow \frac{T}{\theta} e^{-\theta/2T} \rightarrow \frac{T}{\theta} = \frac{k_B T}{h\nu_0} \quad (17 - 116)$$

A una temperatura lo suficientemente baja respecto de T , $T \ll \theta$, cada oscilador se encuentra en su estado fundamental y

$$q_v = e^{-\theta/2T} \quad (17 - 117)$$

17 - 16. Función de partición y capacidad calorífica de un sólido monoatómico.

En un sólido monoatómico los átomos sólo pueden vibrar alrededor de su posición de equilibrio. En estos sólidos, la función de partición puede expresarse como el producto de las funciones de partición de sus átomos constituyentes y un factor exponencial que incluye la energía de interacción W entre los átomos.

$$Q = e^{-W/Nk_B T} q_1 q_2 q_3 \dots q_N \quad (17 - 118)$$

Cada uno de los átomos del sólido tiene tres grados de libertad vibracionales. De modo que la función de partición de cada átomo podrá expresarse como el producto de tres funciones de partición vibracionales. Siendo N el número de átomos, Q contendrá un producto de $3N$ funciones de partición

$$Q = e^{-W/Nk_B T} q_{v1} q_{v2} q_{v3} \dots q_{v3N} \quad (17 - 119)$$

Como para cada función de partición habrá una frecuencia natural ν_0 para el sólido habrá $3N$ frecuencias naturales. Analizaremos primero qué ocurre con la función de partición total a temperaturas lo suficientemente altas respecto de la temperatura característica. Tomando logaritmos en la (17 - 119)

$$\ln Q = -\frac{W}{Nk_B T} + \ln q_{v1} + \ln q_{v2} + \ln q_{v3} + \dots + \ln q_{v3N} \quad (17 - 120)$$

Como en este caso $T \gg \theta$, de acuerdo con la (17 - 116)

$$\ln q_v = -\frac{\theta}{2T} - \ln \theta + \ln T \quad (17 - 121)$$

Derivando la (17 - 121) respecto de la temperatura a volumen constante

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_v = \frac{\theta}{2T^2} + \frac{1}{T} \quad (17 - 122)$$

La ecuación (17 - 90) nos da la relación entre la energía interna y la función de partición. Como cada átomo sólo tiene energía de vibración, u_v , podemos identificar esta energía con su energía interna. De modo que podemos expresar la relación entre la energía interna y la función de partición de cada átomo del cristal mediante la ecuación

$$u_v = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_v \quad (17 - 123)$$

Combinando esta ecuación con la (17 - 122)

$$u_v = \frac{1}{2} k_B \theta + k_B T = \frac{1}{2} h \nu_0 + k_B T \quad (17 - 124)$$

En la ecuación (17 - 120) Q es la función de partición de la energía total del sólido, el primer término del segundo miembro se debe a la contribución que hacen las interacciones entre los átomos a la energía total del sólido y cada uno de los siguientes términos involucran las funciones de partición de cada uno de los átomos. En consecuencia podemos escribir para la energía total del sólido

$$U = W + \sum_{\nu=1}^{3N} u_{\nu}$$

que, de acuerdo con la (17 – 124) toma la forma

$$U = W + \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} h\nu_{0i} + \sum_{i=1}^{3N} k_B T$$

Para un sólido dado W es constante. Lo mismo ocurre con las sumatorias de todas las energías del punto cero de todos los átomos. Luego, podemos englobar a los dos primeros términos del segundo miembro bajo una constante U_0 . El tercer término del segundo miembro es $3k_B N T$ y

$$U = U_0 + 3 k_B N T \quad (17 - 125)$$

Derivando la (17 – 125) respecto de la temperatura a volumen constante

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V = 3k_B N$$

Para el caso en que el número de átomos sea el número de Avogadro, tendremos la capacidad calorífica molar a volumen constante

$$C_V^M = 3R \quad (17 - 126)$$

que concuerda perfectamente con la regla establecida en 1819 por Pierre Louis Dulong (1781 – 1838) y Alexis Thérèse Petit (1791 – 1820)

La (17 – 126) es adecuada cuando la temperatura es lo suficientemente alta respecto de la temperatura característica. Sin embargo, a medida que la temperatura se acerca a la característica, el valor de la capacidad calorífica molar es cada vez menor que $3R$. Para poder explicar los valores de la capacidad calorífica a temperaturas moderadas o bajas, Einstein propuso que las $3N$ frecuencias naturales tienen el mismo valor ν_E . En este caso, la función de partición (17 – 98) toma la forma

$$Q = e^{-W / Nk_B T} q_{\nu}^{3N} \quad (17 - 127)$$

donde q_{ν} tiene la forma dada por la ecuación (17 – 114) para la cual la frecuencia natural es ν_E . El modelo de Einstein concuerda bastante bien con los valores experimentales de capacidades caloríficas a temperaturas intermedias y altas pero predice valores demasiado pequeños para temperaturas bajas.

Petrus Debye propuso la existencia de una distribución continua de frecuencias que van desde $\nu = 0$ hasta $\nu = \nu_0$. A partir de esta suposición se encuentra

$$U = \frac{N\varphi(0)}{2} + \frac{9Nk_B T}{u^3} \int_0^u \left(\frac{x}{2} + \frac{x}{e^x - 1} \right) x^2 dx$$

En esta ecuación $\varphi(0)$ es el potencial que genera cada átomo en el estado fundamental. $x = h\nu/k_B T$ y $u = h\nu_0/k_B T$. Sobre esta base, cuando la temperatura tiende a cero

$$C_V \rightarrow \frac{12Nk_B \pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad \text{cuando } T \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad \Theta_D = \frac{h\nu_0}{k_B} \quad (17 - 128)$$

Θ_D se llama *temperatura de Debye*. Para altas temperaturas la ecuación de Debye

$$C_V \rightarrow 3Nk_B \left(4 - \frac{3u}{1+u+\dots-1} \right) \rightarrow 3Nk_B \quad \text{cuando } T \rightarrow \infty$$

17 – 17. La función de partición rotacional

La energía rotacional para una molécula lineal rígida viene dada por

$$E_j = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

con $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ En la que J es el número cuántico rotacional e I es el momento de inercia.

Como la componente del momento angular en una dirección puede tomar valores $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$. Por consiguiente habrá $2J + 1$ orientaciones del vector momento angular, esto es, habrá una degeneración $g_j = 2J + 1$. La función de partición rotacional

$$\begin{aligned} q_r &= \sum_i g_i e^{-E_j/k_B T} \\ &= \sum_i (2J+1) e^{-J(J+1)\hbar^2/2Ik_B T} \end{aligned} \quad (17 - 129)$$

Se define *temperatura rotacional característica* θ_r por

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} \quad (17 - 130)$$

entonces

$$q_r = \sum_i (2J + 1) e^{-J(J+1)\theta_r/T} \quad (17 - 131)$$

A partir de esta ecuación y de la (17 - 92) se encuentra

$$C_{v(rot)} = Nk_B T \left(2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_v + T \left(\frac{\partial^2 \ln q_r}{\partial T^2} \right)_v \right) \quad (17 - 132)$$

Se ha podido resolver la (17 - 132) para diversos casos. Cuando $T \gg \theta_r$, las moléculas lineales no simétricas, por ejemplo, las moléculas diatómicas heteronucleares:

$$q_r = \frac{T}{\theta_r} \quad (17 - 133)$$

Para moléculas diatómicas homonucleares en las mismas condiciones

$$q_r = \frac{T}{2\theta_r} \quad (17 - 134)$$

17 - 18. La función de partición electrónica

Para la función de partición electrónica podemos escribir

$$\begin{aligned} q_e &= \sum_i g_{ei} e^{-\epsilon_{ei}/k_B T} \\ &= g_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/k_B T} + g_{e2} e^{-\epsilon_{e2}/k_B T} + \dots, \end{aligned} \quad (17 - 135)$$

Sacando factor común el primer término de esta sumatoria

$$q_e = g_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/k_B T} \left[1 + \frac{g_{e2}}{g_{e1}} e^{-(\epsilon_{e2}-\epsilon_{e1})/k_B T} + \dots \right]$$

Para la mayoría de los átomos y moléculas el salto cuántico de energía entre el primer y el segundo estado electrónico es considerable. Por ejemplo, para el átomo de hidrógeno a 300 K es de $1,08936 \times 10^{-18} J$ con lo que el exponente de e es tan bajo que hace que el segundo término del paréntesis y los siguientes sean despreciables frente a 1. De esta manera

$$q_e = g_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/k_B T} \quad (17 - 136)$$

Para átomos, la degeneración está vinculada al momento angular total. El momento angular total viene dado por el número cuántico total J . Los niveles degenerados debido al momento angular total son

$$g_e = 2J + 1 \quad (17 - 137)$$

Para moléculas la degeneración es

$$g_e = 2\Omega + 1 \quad (17 - 138)$$

donde Ω es el número cuántico para el momento angular total de la molécula. Por ejemplo, para el átomo de flúor el símbolo del término para el estado fundamental es $^2P_{3/2}$. El subíndice representa el valor de J , esto es $J = 3/2$, de manera que $g_e = 2 \times 3/2 + 1 = 4$. Para moléculas, el número cuántico magnético total resulta de sumar el número cuántico magnético orbital de la molécula (λ) y el número cuántico total de espín (Σ): $\Omega = \lambda + \Sigma$. Para la inmensa mayoría de las moléculas que cumplen con la regla del octeto, $\Omega = 0$, por lo que $g_e = 1$. El oxígeno es una excepción, para estas moléculas $\Omega = 1$ y $g_e = 3$. Las moléculas con número impar de electrones, como las de NO y NO₂ tienen valores de $\Omega \neq 0$.

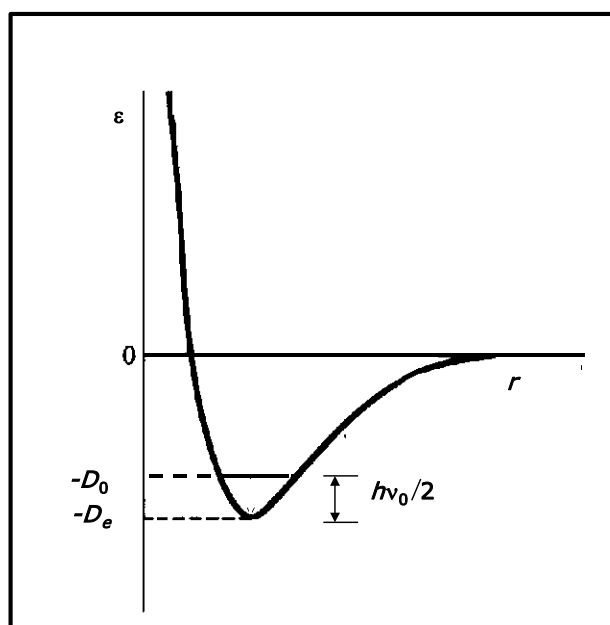


Figura 17 – 8. Energías electrónicas de una molécula diatómica

Cuando se requiere usar la expresión (17 – 136) para el cálculo de las funciones de partición de las sustancias actuantes en una reacción química que alcanza el equilibrio químico, se escoge una energía de referencia para todas las especies involucradas en la reacción a la que se le asigna valor cero. Convencionalmente se le asigna valor cero a la energía de una molécula aislada (es decir, en el estado gaseoso) a 0 K.

En el diagrama de la Figura 17 – 8 se ilustran los niveles de energía para una molécula diatómica en función de la distancia internuclear. El mínimo de la curva, indicada con $-D_e$ en el diagrama, corresponde a los dos átomos en unidos a la distancia de equilibrio R_0 en sus estados de menor energía supuesto que la distancia entre ellos permanece fija. Sin embargo, los átomos vibran alrededor de la posición de equilibrio y al vibrar alrededor de esa posición se comportan como un oscilador armónico de modo que aún en su estado fundamental, su energía no es nula. La energía del oscilador armónico en el estado de menor energía es $\frac{1}{2} h\nu_0$. Por consiguiente el origen de la energía vibracional de la molécula está $\frac{1}{2} h\nu_0$ por encima del valor mínimo. Para disociar esa molécula se requerirá el suministro externo de una energía igual a $-D_e + \frac{1}{2} h\nu_0$. Llamando D_0 a esa energía de disociación tendremos

$$-D_0 = -D_e + \frac{1}{2} h\nu_0 \quad (17 - 139)$$

En general, una molécula puede tener más de un grado de libertad vibracional, por lo que conviene escribir la (17 – 139) como

$$-D_0 = -D_e + \sum_i \frac{1}{2} h\nu_{0i} \quad (17 - 140)$$

En esta expresión $\epsilon_{e1} = -D_e$ es la energía del primer estado electrónico de la molécula y D_0 es la energía requerida para que en una molécula $A_x B_y$ se verifique



a 0 K. Se han tabulado los valores de D_0 para una gran variedad de sustancias. Calculando la frecuencia natural de las mismas puede obtenerse el valor de D_e recurriendo al a (17 – 102). Si la molécula es poliatómica y tiene varios movimientos vibracionales independientes, conviene combinar el producto de las funciones de partición electrónica y vibracional. Para $q_v q_e$ se tiene, a partir de las ecuaciones (17 – 115) y (17 – 136)

$$q_v q_e = \left(\prod_i \frac{e^{-\theta_i / 2T}}{1 - e^{-\theta_i / T}} \right) g_{e1} e^{-\epsilon_{e1} / k_B T}$$

Donde $\theta_i = h\nu_{0i} / k_B$. Siendo

$$\prod_i e^{-\theta_i / 2T} = e^{-\sum_i \theta_i / 2T}$$

resulta

$$q_v q_e = \left(\frac{e^{-\sum_i \theta_i / 2T}}{\prod_i (1 - e^{-\theta_i / T})} \right) g_{e1} e^{-\epsilon_{e1} / k_B T} = \frac{g_{e1} e^{-\left(\epsilon_{e1} + \sum_i \frac{1}{2} h\nu_{0i} \right) / k_B T}}{\prod_i (1 - e^{-\theta_i / T})}$$

$$= \frac{g_{e1} e^{D_0/k_B T}}{\prod_i (1 - e^{-\theta_i/T})} \quad (17 - 141)$$

Problema.

17.4. Calcular las contribuciones a las funciones termodinámicas U , H , S , A y G de la traslación, rotación y vibración a 1 atm y 298,15 K para el N_2 . Datos: $\theta_v = 3340$ K; $\theta_r = 2,86$ K $r_e = 109,5$ pm $D_0 = 15,637 \times 10^{-19}$ J. Comparar con los valores a 1000 K.

Solución:

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

La función de partición vibracional es

$$q_v = \frac{e^{-\theta/2T}}{1 - e^{-\theta/T}}$$

Tomando logaritmos

$$\ln q_v = -\frac{\theta}{2T} - \ln(1 - e^{-\theta/T})$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V = \frac{\theta}{2T^2} + \frac{\theta}{T^2} \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}}$$

La contribución de la vibración a la energía interna de cada molécula será

$$u_v = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V = k_B \left(\frac{\theta}{2} + \theta \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}} \right)$$

$$= 1,3806 \times 10^{-23} \left(\frac{3340}{2} + 3340 \times \frac{e^{-3340/298,15}}{1 - e^{-3340/298,15}} \right) = 2,30567 \times 10^{-20} \text{ J}$$

Para 1 mol de gas a 298,15 K

$$U_v = u_v N_A = 2,30567 \times 10^{-20} \text{ J} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 138847 \text{ J / mol}$$

Si la temperatura es de 1000 K

$$u_v = 1,3806 \times 10^{-23} \left(\frac{3340}{2} + 3340 \times \frac{e^{-3340/1000}}{1 - e^{-3340/1000}} \right) = 2,47501 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$U_v = u_v N_A = 2,47501 \text{ J} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 149045 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

La contribución de la traslación a la energía interna de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía traslacional

$$u_v = 1,3806 \times 10^{-23} \left(\frac{3340}{2} + 3340 \times \frac{e^{-3340/1000}}{1 - e^{-3340/1000}} \right) = 2,47501 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$u_T = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_T}{\partial T} \right)_V$$

La función de partición traslacional de una molécula es

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

tomando logaritmos

$$\ln q_t = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + \ln V$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} T$$

y

$$u_t = \frac{3}{2} k_B T$$

Para un mol a 298,15 K

$$U_t = u_t N_A = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8,314 \times 298,15 = 3718,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Para un mol a 1000 K

$$U_r = u_r N_A = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8,314 \times 1000 = 12471 \frac{J}{mol}$$

La contribución de la rotación a la energía interna de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía rotacional

La función de partición rotacional de la molécula

$$q_r = \frac{T}{2\theta_r}$$

tomando logaritmos

$$\ln q_r = \ln T - \ln 2\theta_r$$

de donde

$$\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T}$$

$$u_r = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V = k_B T$$

Para un mol a 298,15 K

$$U_r = u_r N_A = RT = 8,314 \times 298,15 = 2481,7 \frac{J}{mol}$$

Para un mol a 1000 K

$$U_r = u_r N_A = RT = 8,314 \times 1000 = 8314 \frac{J}{mol}$$

La contribución de la vibración a la entalpía de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía vibracional. Más arriba hemos visto que

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V = \frac{\theta}{2T^2} + \frac{\theta}{T^2} \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}}$$

La contribución a la entalpía de la energía de vibración de una molécula será

$$h_v = k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V} \right)_T \right]$$

En el movimiento vibratorio armónico, el valor medio del volumen permanece constante. Luego

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$h_v = k_B T \left[T \left(\frac{\theta}{2T^2} + \frac{\theta}{T^2} \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}} \right) \right] = k_B \left(\frac{\theta}{2} + \theta \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}} \right) = u_v$$

Para un mol a 298,15 K

$$H_v = u_v N_A = U_v = 138847 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Para un mol a 1000 K

$$H_v = u_v N_A = U_v = 149045 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

La contribución de la traslación a la entalpía de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía traslacional

$$h_t = k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T \right]$$

La función de partición traslacional de una molécula es

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

tomando logaritmos

$$\ln q_t = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + \ln V$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T}$$

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V}$$

$$h_t = k_B T \left[\frac{3}{2} + 1 \right] = \frac{5}{2} k_B T$$

Para un mol a 298,15 K

$$H_t = h_t N_A = \frac{5}{2} \times 1,3806 \times 10^{-23} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 298,15 = 6197,0 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Para un mol a 1000 K

$$H_t = h_t N_A = \frac{5}{2} \times 1,3806 \times 10^{-23} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1000 = 20785,0 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

La contribución de la rotación a la entalpía de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía rotacional

La función de partición rotacional de la molécula

$$q_r = \frac{T}{2\theta_r}$$

tomando logaritmos

$$\ln q_r = \ln T - \ln 2\theta_r$$

de donde

$$\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T}$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V} \right)_T = 0$$

Luego, encontramos que $H_r = U_r$. Por lo tanto:

Para un mol a 298,15 K

$$H_r = 2481,7 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Para un mol a 1000 K

$$H_r = 8314 \frac{J}{mol}$$

La energía libre se expresa por

$$G = k_B T \left[V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T - \ln Q \right]$$

Si suponemos que la molécula tiene únicamente energía de vibración, su energía libre será

$$g_v = k_B T \left[V \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V} \right)_T - \ln q_v \right]$$

La función de partición vibracional es

$$q_v = \frac{e^{-\theta/2T}}{1 - e^{-\theta/T}}$$

Tomando logaritmos

$$\ln q_v = -\frac{\theta}{2T} - \ln(1 - e^{-\theta/T})$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V} \right)_T = 0$$

La contribución de la vibración a la energía libre de cada molécula será

$$g_v = k_B T \left[\frac{\theta}{2T} + \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right]$$

De modo que para una molécula a 298,15 K

$$g_v = 1,3806 \times 10^{-23} \times 298,15 \left[\frac{3340}{2 \times 298,15} + \ln(1 - e^{-3340/298,15}) \right] = 2,30559 \times 10^{-20} J$$

y para un mol

$$G_v = g_v N_A = 2,30559 J \times 6,022 \times 10^{23} mol^{-1} = 138843 \frac{J}{mol}$$

Para una molécula a 1000 K

$$g_v = 1,3806 \times 10^{-23} \times 1000 \left[\frac{3340}{2 \times 1000} + \ln(1 - e^{-3340/1000}) \right] = 2,30559 \times 10^{-20} J$$

$$= 2,2558 \times 10^{-20} J$$

y para un mol

$$G_v = g_v N_A = 2,2558 J \times 6,022 \times 10^{23} mol^{-1} = 135844 \frac{J}{mol}$$

La contribución de la traslación a la energía libre de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía traslacional

Si suponemos que la molécula tiene únicamente energía de traslación, su energía libre será

$$g_t = k_B T \left[V \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T - \ln q_t \right]$$

La función de partición traslacional de una molécula es

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

tomando logaritmos

$$\ln q_t = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + \ln V$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V}$$

Reemplazando

$$g_t = k_B T \left[1 - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + \ln V \right]$$

Para 1 mol a 298,15 K y 1 atm, $V = RT/p$ y siendo $M = 28,0134$ es $m = M/N_A = 4,652 \times 10^{-23}$ gramos

$$G_t = g_t N_A = RT \left[1 - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \frac{RT}{p} \right] = -1929498 J$$

Para 1 mol a 1000 K y 1 atm

$$G_t = g_t N_A = RT \left[1 - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \frac{RT}{p} \right] = -6773444 J$$

17 – 19. Orto y para - hidrógeno

La función de onda total, Ψ , de la molécula de hidrógeno es el producto de las funciones de onda para todas las formas de movimiento de la molécula. Por lo que

$$\Psi = \Psi_{el} \Psi_{rot} \Psi_{vib} \Psi_{nucl} \quad (17 - 142)$$

En esta expresión, Ψ_{el} es la función de onda electrónica, Ψ_{rot} es la función de onda rotacional, Ψ_{vib} es la función de onda vibracional y Ψ_{nucl} es la función de onda del espín nuclear. El Principio de exclusión de Pauli requiere que la función de onda sea antisimétrica para el intercambio de dos partículas idénticas cualesquiera. Esto es, si se intercambian los protones entre los dos átomos la función total debe cambiar de signo. Las funciones Ψ_{el} y Ψ_{vib} son simétricas respecto del intercambio de los núcleos. En consecuencia, el producto de las funciones $\Psi_{rot} \Psi_{nucl}$ debe ser antisimétrico. Esta condición la cumplen dos tipos diferentes de hidrógeno: el *orto-hidrógeno* (*o*-H₂) — para el cual la función de onda rotacional es simétrica⁸ y la función de espín nuclear es antisimétrica — y el *para-hidrógeno* (*p*-H₂) — para el cual la función de onda rotacional es antisimétrica⁹ y la función de espín nuclear es simétrica.

El número cuántico de espín nuclear para el protón es $\frac{1}{2}$. Como en la molécula hay dos protones, según la combinación de las funciones de espín nuclear, la función resultante puede surgir de la suma o de la resta de esos números de espín. En el caso de la suma, el valor 1 de la misma da lugar a 3 valores distintos del número cuántico para el momento angular nuclear (-1, 0 y 1). En el caso de la resta ese valor es uno solo. De aquí se deduce que, en ausencia de cualquier otra influencia, cuando los átomos de hidrógeno se combinan dan *o*-H₂ y *p*-H₂ en una relación de 3 a 1, ya que hay 3 funciones de onda para el momento magnético nuclear simétricas y una asimétrica. Efectivamente, esta relación de 3 a 1 se observa experimentalmente a altas temperaturas.

La función de partición rotacional para el *p*-H₂ es

⁸ Esto se da cuando el número cuántico rotacional J es par

⁹ Esto se da cuando el número cuántico rotacional J es impar

$$q_r(\text{para}) = \sum_{J=\text{par}} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_r/T} \quad (17-143)$$

$$q_r(\text{orto}) = 3 \sum_{J=\text{impar}} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_r/T} \quad (17-144)$$

Para el $o\text{-H}_2$ a 0 K , $J = 1$ de modo que $2J + 1 = 3$, habrá pues tres estados rotacionales para cada estado nuclear. Como hay tres valores para el momento magnético nuclear total son posibles 9 combinaciones diferentes, esto es hay 9 estados cuánticos diferentes. De no mediar influencias exteriores $\frac{3}{4}$ de la cantidad total de moléculas de H_2 tienen la configuración de $o\text{-H}_2$ y sus 9 estados cuánticos tienen una distribución uniforme. En cambio, para el $p\text{-H}_2$, a 0 K , $J = 0$ y $2J + 1 = 1$. Hay un solo estado rotacional y un solo estado de espín nuclear, de manera que solo hay un único estado cuántico disponible para la molécula de $p\text{-H}_2$. Por lo tanto, en el 0 K , aún teniendo H_2 normal, formando un cristal perfecto, el mismo no se puede considerar una “sustancia pura” sino una mezcla de $\frac{3}{4}$ partes de $o\text{-H}_2$ distribuido uniformemente en sus 9 estados cuánticos diferentes y $\frac{1}{4}$ de $p\text{-H}_2$. Entonces la entropía de ese cristal de hidrógeno no será cero, ya que debe considerarse que hay una entropía residual, la entropía de mezcla. La termodinámica suministra una relación para el cálculo de la entropía de mezcla. Esa expresión es

$$\Delta S_{\text{mezcla}} = -R \sum n_i \ln \chi_i \quad (17-145)$$

En la que R es la constante universal de los gases, n_i el número de moles del componente i en la mezcla y χ_i su fracción molar.

Si consideramos un mol de H_2 normal en el 0 K , la fracción molar de cada estado cuántico de $o\text{-H}_2$ será

$$\frac{3}{4} \times \frac{1}{9} = \frac{1}{12} \text{ mol}$$

La fracción molar del $p\text{-H}_2$ será

$$\frac{1}{4} \text{ mol}$$

Luego, la entropía de mezcla será

$$\Delta S_{\text{mezcla}} = R \left(\frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{1}{12} \right) = 2,21R = 18,38 \frac{J}{\text{mol K}}$$

Como el espín nuclear de cada átomo puede orientarse de 2 maneras diferentes esto provee una entropía de mezcla de $R \ln 2$ por cada mol de núcleo, es decir, $2 R \ln 2$ por mol de moléculas. Como esta contribución a la entropía persiste cualesquiera sean los cambios, no se toma como parte de la entropía residual sino que se la debe restar a la entropía de mezcla calculada anteriormente. Con lo

que la entropía residual del hidrógeno normal en el cero absoluto es $18,38 - 2 R \ln 2 = 6,8 \text{ J/mol K}$. El valor experimental es $6,2 \text{ J/mol K}$ lo que muestra buena concordancia con los valores calculados.

Referencias bibliográficas

Atkins, P. W.– De Paula, J., (2007): *Química Física*, Octava edición. Editorial médica panamericana. Buenos Aires.

Dalanson, L., Dalanson, M., Golubovic, L., (2011): *Introductory Statistical Thermodynamics*, Academic Press, Burlington

Hecht, C.E., (1990): *Statistical Thermodynamics and Kinetic Theory*. Dover Publications Inc., Mineola New York.

Hill, T. L. (1986): *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Dover Publications Inc. Mineola, New York. .

Nash, L. H., (2006): *Elements of Statistical Thermodynamics*, 2nd. Edition, Dover Publications Inc., Mineola New York.

Cuestionario

17 – 1. Enuncie los postulados de la Teoría del gas ideal monoatómico.

17 – 2. En muchos textos se llama a la teoría del gas ideal monoatómico como “Teoría cinética de los gases”. Explique por qué ese nombre es incorrecto.

17 – 3. Escriba las expresiones de los valores medios espacial y temporal de un conjunto de partículas iguales.

17 – 4. ¿Cómo se establece la ley de Boyle – Mariotte a partir de la teoría del gas ideal monoatómico?

17 – 5. ¿Cuál es la expresión de la función de distribución de Maxwell?

17 – 6. Qué relación existe entre la velocidad cuadrática media y la velocidad media de un conjunto de partículas gaseosas iguales?

17 – 7. ¿A qué se llama *grados de libertad*?

¿Qué establece el principio de equipartición de la energía?

17 – 8. ¿Qué establece la relación de Mayer?

17 – 9. ¿Qué restricción tiene el método de Boltzmann para el estudio estadístico de la materia?

Indique si la capacidad calorífica molar de una sustancia es o no una propiedad mecánica.

17 – 10. ¿Qué es un ensamble de Gibbs?

17 – 11. ¿Cuáles son los postulados del modelo estadístico de Gibbs?

17 – 12. ¿Cuáles son las variables de un conjunto canónico?

17 – 13. ¿Qué expresión toma la entropía lógica en función de los estados de un ensamble?

17 – 14. ¿Qué relación existe entre la energía interna de un sistema de partículas iguales y la función de partición?

17 – 15. Qué relación existe entre la energía libre de un sistema de partículas iguales y la función de partición?

17 – 16. ¿Cuál es la expresión de la función de partición molecular de un conjunto de moléculas iguales?

17 – 17. ¿Cuál es la expresión del potencial químico de un componente en una mezcla gaseosa ideal en términos de la función de partición molecular de ese componente?

17 – 18. ¿A qué se llama temperatura característica de un oscilador?

17 – 19. Explique por qué la entropía del hidrógeno en el cero absoluto no puede ser cero.

Ejercicios y problemas

17 – 1. Calcular la proporción de moléculas en sus estados vibracionales fundamental, primer excitado y segundo excitado a 25°C. El número de onda vibracional es $214,5 \text{ cm}^{-1}$. R: $p_0=0,645$ $p_1=0,229$ $p_2=0,081$

17 – 2. Calcular la diferencia de energías entre el estado basal y el primer estado excitado de un electrón que interactúa con dos átomos situados a una distancia promedio de $1,43 \times 10^{-3} \text{ m}$. Suponga que la trayectoria del electrón es rectilínea. $m_e = 0,9109 \times 10^{-31} \text{ kg}$.

17 – 3. Calcular la función de partición traslacional a 25 °C de una molécula de H_2 encerrada en un recipiente de 100 cm^3 . $m_{\text{H}_2} = 3.346 \times 10^{-27} \text{ kg}$. R: $q = 2,77 \times 10^{26}$

17 – 4. La entropía molar de un gas monoatómico ideal puede obtenerse mediante la ecuación de Sackur – Tetrode

$$S^M = R \ln \left(\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{N_A h^3} V \right) + \frac{5}{2} R$$

Siendo m la masa de un átomo. Calcular la entropía molar del argón a 25 °C y 1 bar ($m = 39,95 \text{ uma}$) Suponer comportamiento ideal.

17 – 5. La separación internuclear en la molécula de hidrógeno es 0,074 nm. Calcular la función de partición rotacional molecular a 300 K. R: $q_r = 1,707$

17 – 6. Obtenga una expresión para la presión p en términos de la función de partición molecular q para a) moléculas diferenciables y b) para moléculas no diferenciables. Exprese los resultados en términos del número de moles de sustancia.

17 – 7. La distancia internuclear en el N_2 es $0,1095 \times 10^{-8} \text{ m}$. Determine la función de partición rotacional molecular q_r para el N_2 a 300 K.

17 – 8. La molécula de CO tiene un momento de inercia de $1,45 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$ y su frecuencia vibracional es $6,50 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Calcular las contribuciones traslacional, rotacional y vibracional a la entropía molar del CO a 25 °C y presión de 1 atm.

ÍNDICE ALFABÉTICO

A

acoplamiento de Russell – Saunders, 542

acoplamiento L- S, 540

actividad, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 78, 80, 82, 84, 85, 86, 91, 92, 98, 129, 130, 131, 132, 134, 135, 141, 142, 144, 145, 146, 149, 150, 171, 172, 173, 174, 178, 179, 183, 187, 212, 236, 263, 272, 339

acumulador de plomo, 176, 177, 178, 182

adsorción, 184, 187, 201, 202, 209, 212, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 228, 345, 350

afinidad electrónica, 603, 609

agentes emulsionantes, 353

agentes tensioactivos, 202, 339

ángulo de contacto, 197, 198

ascenso capilar, 187, 197, 198, 227

Ascenso ebulloscópico, 114

asociación molecular por puente de hidrógeno, 322

atmósfera iónica, 134, 135, 136, 142, 143, 144, 162, 163, 223

átomos hidrogenoides, 474, 475, 476, 504, 549

B

Babinet, J., 318

Bakhuis, H. W., 54

Balanza de Langmuir, 214

balanza de Pierre Lecomte du Noüy, 204

Barlow, W., 326, 329

barrera de potencial, 392, 410, 412, 414, 415, 416

batería de litio, 177

batería de mercurio, 175

Bernoulli, D., 622

bifurcaciones de Turing, 291

Bohr, N., 406, 408, 456, 463, 475, 478, 480, 485, 486, 493, 494, 502, 504, 549, 573, 584, 611

bosones, 531, 532, 533

Boyle – Mariotte, 122

Bragg, W. L., 319

Bray - Liebhafsky, 285

Brown, R., 347

brusselator, 289, 290, 292

buckybolas, 324

C

Calor, 9

calor específico, 30, 126

calor molar de vaporización, 32, 46, 47, 49, 57, 58, 114, 116

cámaras de niebla, 201

Campo de fuerzas central, 443

cantidad de movimiento, 367, 376, 385, 407, 408, 433, 436, 438, 624, 627, 651

Capilaridad, 196

carácter iónico parcial, 597, 607, 610, 611

carga nuclear efectiva, 504, 546, 560, 577, 604, 605

catálisis, 269, 270, 271, 272, 273, 278, 298

Catálisis enzimática, 273

catalizador, 265, 269, 270, 271, 272, 286, 298

celda elemental, 301, 303, 305, 341

Centro de simetría, 308

Chapman, D. L., 222, 223, 224

Cinética química, 231

Clapeyron, P. E., 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 56, 57, 92

Clausius, R. J. E., 11, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 56, 57, 92, 651

coeficiente de actividad, 82, 130

coeficiente de tensión interfacial, 189

colestéricos, 336, 339

coloides extrínsecos, 345, 346

coloides forzosos, 344

coloides verdaderos, 345

combinación lineal de orbitales atómicos, 571, 574

complejo activado, 260, 262, 263

complejo enzima - sustrato, 274

condición de ortogonalidad, 387, 389

condición de ortonormalidad, 522

condiciones estándar, 10, 14, 15, 78, 95, 601

conductancia equivalente, 160, 161, 162, 163, 164, 181, 183

conductancia específica, 159, 178, 182

conjunto canónico, 659, 660, 661, 662, 696

constante de Boltzmann, 136, 653, 658

constante de equilibrio, 73, 75, 76, 78, 79, 80, 81, 82, 84, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 98, 99, 100, 178, 246, 263, 270

constante de Faraday, 138, 153

constante de Michaelis, 275, 276, 298, 299

contraíón, 136

coordenadas generalizadas, 360, 367

crystal líquido termotrópico, 336

crystalos iónicos, 320, 321, 325

cristales líquidos, 335, 336, 337, 338, 339

cristales líquidos discóticos, 339

cristales metálicos, 326

cristales moleculares, 321, 322, 336, 341

Cristalografía., 301, 309, 317, 318

Cruz axial, 311

D

Dalton, J., 622, 630

de Broglie, L., 383, 384

Debye, P., 133, 134, 135, 136, 137, 142, 143, 144, 147, 149, 150, 162, 163, 223, 263, 681, 682

densidad de carga, 136, 137, 139, 223, 552, 589

densidad de probabilidad, 384, 399, 401, 404, 405, 457, 478, 483, 486, 488, 493, 547, 552, 554, 555, 582

depresión capilar, 187, 197, 229

Descenso crioscópico, 117

desemulsificación, 355

detergentes catiónicos, 355

Determinantes de Slater, 535

dipolo–dipolo, 187

Dirac, P. A. M., 453, 454, 491, 530, 531, 547, 557, 608

dispersión de la conductancia, 162

dispersiones coloidales, 344, 345, 346, 347, 349, 358

distancia internuclear de equilibrio, 570

distribución de Boltzmann, 136, 223, 259

distribución de Maxwell, 640, 647

doble capa eléctrica, 222, 223, 224, 225, 226, 228

Duhem, P., 31, 37, 105, 107, 132, 146, 148, 210, 211, 228

E

ecuación de adsorción, 209, 211, 212

ecuación de condición, 636

ecuación de Eadie – Hofstee, 277

Ecuación de Kelvin, 199

ecuación de Legendre, 468, 473

ecuación de Onsager, 142, 144, 163

ecuación de Poisson, 136, 139

ecuación de Schrödinger, 378, 382, 384, 385, 390, 396, 399, 400, 411, 421, 422, 427, 452, 464, 465, 474, 475, 477, 478, 503, 504, 518, 520, 521, 522, 526, 527, 531, 550, 551, 553, 566, 569, 570, 571, 585, 587, 590, 664

ecuación R, 465, 468, 469, 473, 474, 475

ecuación Θ , 465, 468, 469

efecto de asimetría, 143, 144, 162

efecto de relajación., 143

Efecto Dorn, 226

efecto electroforético, 143, 144, 163, 181, 351

efecto Joule – Thomson, 17, 651

Efecto salino, 262

efecto túnel, 392, 410, 414, 415, 416, 417, 419

efecto Zeeman, 530

efectos electrocinéticos, 225

Einstein., A., 347, 534

Eje de inversión., 308

Ejes de simetría, 306, 307

El factor de Boltzmann, 656

electroafinidad, 603, 606

electrodialisis, 346

electrodo reversible, 169, 171, 181

electroforesis., 349, 351

electrólisis, 151, 153, 156, 181

electrolitos, 101, 103, 123, 126, 127, 128, 129, 132, 133, 134, 142, 144, 149, 158, 160, 161, 162, 163, 164, 181, 262, 263, 345, 346, 349, 350, 351, 352

electronegatividad, 596, 599, 600, 601, 603, 604, 605, 606, 607, 608

Electroósmosis, 226

Elementos de simetría, 306

empaquetamiento más compacto, 329, 332

emulsiones, 187, 353, 355, 357

endergónicas, 13

energía de resonancia, 595

energía del punto cero, 382, 383, 407, 432, 451

energía interna, 1, 2, 11, 17, 126, 191, 192, 229, 477, 648, 665, 676, 677, 680, 686, 687, 688, 696

energía libre, 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 24, 25, 26, 30, 31, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 42, 49, 59, 60, 64, 65, 73, 75, 76, 77, 78, 85, 86, 87, 88, 89, 93, 94, 98, 99, 100, 105, 134, 149, 170, 173, 190, 192, 210, 227, 229, 270, 277, 290, 653, 668, 691, 692, 696

Energía libre, 1, 4, 7, 10, 13, 86, 88, 93, 190

Energías de ionización, 603

entropía, 1, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 16, 17, 33, 41, 43, 93, 94, 100, 186, 190, 191, 293, 653, 664, 665, 666, 694, 696, 697, 698

entropía matemática, 664

Eötvös, R., 192, 227

equilibrios físicos, 39, 76, 92

equilibrio químico, 77

equivalente electroquímico, 152, 153, 181

equivalente gramo, 152, 153, 160, 162

Erwin Schrödinger, 383

escala de Mulliken, 604

esfalerita, 325

esméticos, 336, 337, 338

estado sólido, 57, 73, 85, 86, 98, 133, 301, 326, 347

estalmómetro, 205, 227

estructura fina, 529, 530, 543

estructura hiperfina, 543

Estructuras disipativas, 293

exceso superficial, 210, 211, 212, 228

exergónicas, 13

factor de compresibilidad, 63, 73, 74

F

Falk, G., 158

Falkenhagen, H., 162

Familia de Planos, 314

Faraday, 151, 152, 153, 154, 181

fermiones, 531, 532, 533, 534

Fisión nuclear, 255

formas cristalinas, 43, 44, 315, 327

Formas holoédricas, 316

formas meroédricas, 317

fórmula de Rodrigues, 472

fórmulas de Dewar, 595

fracción molar, 67, 69, 71, 75, 79, 82, 83, 84, 90, 102, 103, 104, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 115, 116, 123, 124, 125, 129, 148, 694

frecuencia natural del oscilador, 382, 383, 432, 678

Freundlich, H., 217, 218, 220, 228

fuerza de relajación, 143

fuerza iónica, 132, 133, 137, 138, 142, 144, 147, 149, 150, 263, 264

fuerzas de London, 321, 322

fuerzas de van der Waals, 187, 218, 322, 332, 566

fugacidad, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 67, 68, 69, 71, 72, 73, 74, 75, 78, 79, 80, 87, 92, 103, 104, 107, 110, 111, 112

fullerenos, 324, 342

función de distribución de Maxwell, 638, 639, 696

función de Lagrange, 361, 362, 364, 365, 366, 367, 369, 456

función de partición, 653, 658, 664, 665, 666, 668, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 696, 697, 698

Función de partición molecular, 671

función de prueba, 505, 506, 507, 509, 514, 515, 516, 551, 572, 576, 596, 619, 620

función de trabajo, 1, 2, 4, 6, 7, 8, 10, 12, 24, 25, 653, 667, 669, 670

Función de trabajo, 1

funciones asociadas de Laguerre, 472

funciones asociadas de Legendre, 440, 468

Funciones de buen comportamiento, 379

funciones propias, 373, 374, 378, 386, 387, 388, 399, 400, 423, 427, 433, 439, 466, 469, 497, 508, 510, 518, 519, 520, 524, 535, 536

futboleno, 324

G

Gamov, G., 415

gases diatómicos, 622, 649, 650

gases monoatómicos, 622, 646

gases poliatómicos, 622

Gay Lussac, J. L., 99, 122

gel, 217, 352, 353, 358

gel inelástico, 352

geles elásticos, 352

Gibbs, J. W., 3, 4, 8, 9, 10, 24, 30, 31, 33, 37, 54, 65, 91, 105, 107, 132, 140, 209, 210, 211, 212, 228, 290, 652, 653, 654, 696

goniómetro, 302, 317, 318

grado de disociación, 128, 149, 162, 163, 164, 181

grados de libertad, 52, 53, 54, 58, 359, 362, 647, 648, 649, 650, 680, 696

Graham, T., 346

Grahame, D. C., 224, 225

Guldberg, C. M., 81, 236

Guoy, L. G., 222, 223, 224

H

Hamilton, W. R., 360, 367, 368, 377, 381, 393, 456, 463, 492

hamiltoniano, 376, 379, 382, 384, 386, 388, 393, 402, 403, 444, 445, 446, 449, 456, 457, 463, 485, 506, 512, 514, 518, 519, 522, 523, 526, 527, 540, 543, 549, 550, 555, 568, 569, 573, 609, 613, 615

Haüy, R. J., 302, 313

Heisenberg, W., 374, 383, 384, 435

Henry, W., 50, 113, 114, 146, 319

Hittorf, J. W., 155, 156, 157

Hofmeister, F., 352

Hückel, E. A., 133, 134, 135, 136, 137, 142, 143, 144, 147, 149, 150, 162, 163, 263

I

inhibidores, 265, 270

Interacción de configuraciones, 556

interfase., 185, 186, 207, 210

interfaz, 184, 185, 190, 194, 196, 208, 227

ión coloidal, 354

ion dipolo, 187

isopiézico, 132

K

Kelvin, Lord, 200, 227, 326, 652

Kirchhoff, G. R., 57

Kohlrausch, F. W., 160, 161, 164, 165

L

La place, P. S. de, 195
 Langmuir, I., 213, 214, 219, 220, 228
 Lewis, G. N., 27, 59, 63, 67, 72, 79, 98, 132, 144
 ley de acción de masas, 81, 236
 ley de equilibrio químico, 78
 Ley de la constancia de los ángulos diedros, 305
 Ley de la racionalidad de los índices, 305
 ley de Raoult, 104
 Ley de simetría, 305
 ley de Tate, 202, 206, 227
 Libby, W. F., 239
 ligancia), 327
 Lineweaver – Burk, 276, 277, 298
 Lodtka, A., 278
 longitud de Debye, 135, 147
 Lorentz, 326

M

Margules, M., 105, 107, 146, 148
 Max Born, 399, 415, 456
 mecanismo de la reacción, 232, 281, 283, 286
 membrana semipermeable, 120
 metátesis, 346
 método de la frontera móvil, 156
 Método de la placa de Wilhelmy, 206, 207
 Método de la presión máxima de burbuja, 204
 método de perturbación, 517, 518, 526, 558, 561
 método de Thomas – Fermi, 547
 método del orbital molecular, 567, 571, 581, 582, 590, 591, 609
 método Hartree – Fock, 547
 método variacional, 505, 514, 551, 558, 572
 Métodos aproximados, 503
 métodos de condensación, 346
 métodos de dispersión, 346
 métodos Hartree – Fock, 505, 549, 556
 micelas, 345, 354, 355
 Michael Faraday, 151
 microscopio de fuerzas atómicas, 419, 420
 Miller, 302, 314
 Mitscherlich, E., 318
 molalidad, 69, 117, 118, 128, 129, 130, 131, 132, 135, 138, 146, 148, 149
 molecularidad, 236, 237, 266
 momento angular, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 450, 456, 459, 462, 478, 480, 484, 488, 489, 504, 530, 538, 540, 560, 579, 682, 684, 693
 movilidad electroforética, 226, 230, 349
 movimiento browniano, 143, 347

multiplicidad de espín electrónico, 541, 558

N

Nanotubos de carbono, 325

nemáticos, 336, 338, 339

notación bracket, 522

Noyes, A. A., 158, 283, 284, 286, 291

número cuántico azimutal, 442, 465, 480, 489, 492, 502, 534

número cuántico magnético, 440, 465, 480, 492, 534, 684

número cuántico principal, 473, 475, 478, 492, 502, 546, 554, 578

número cuántico vibracional, 382

Número de Avogadro, 30, 136, 348, 357, 358, 653

número de coordinación, 327, 328

O

Onsager, L., 142, 143, 144, 162, 163

operador, 136, 170, 181, 371, 372, 373, 374, 376, 377, 378, 379, 382, 384, 385, 386, 387, 388, 390, 393, 402, 403, 432, 433, 434, 437, 439, 442, 443, 444, 446, 450, 454, 456, 457, 462, 463, 464, 466, 469, 485, 510, 512, 514, 522, 524, 540, 549, 555

operador laplaciano, 378

Operadores hermíticos, 378

operadores neutros, 373

operando, 371

orbital híbrido, 322, 577, 578, 586

orden de enlace, 328

orden de una reacción, 236

oregonator, 291, 293

oscilador armónico, 381, 382, 383, 384, 427, 428, 431, 432, 457, 458, 514, 516, 518, 519, 523, 534, 560, 685

ósmosis, 118, 119

P

Parámetros, 312

Partícula en una caja unidimensional, 392

Pauli, W., 326, 531, 532, 533, 536, 539, 545, 546, 550, 567, 571, 582, 586, 693

Pauling, L., 327, 328, 329, 340, 342, 343, 455, 491, 557, 567, 596, 597, 598, 599, 600, 602, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611

Perrin, J. B., 347, 348, 358

Pfeffer, W. F., 120, 121, 122, 123

pila de Daniell, 167, 169

pila de Weston, 165, 166

pila Leclanché, 174, 175, 176, 182

pilas de concentración, 132, 166, 173, 174

pilas químicas, 166

pilas reversibles, 167, 170

Plano de simetría, 308

planos de clivaje, 305, 320

planos diagonales, 308
 polinomio de Hermite, 428, 430
 Postulado de Born, 399
 potencial químico, 30
 Potencial de flujo, 226
 potencial electrocinético, 224, 226, 230, 345, 352
 potencial químico, 30, 31, 32, 33, 34, 37, 38, 40, 52, 53, 66, 67, 68, 71, 72, 73, 77, 85, 106, 107, 128, 129, 130, 134, 173, 199, 211, 212, 606, 653, 655, 672, 673, 697
 presión de vapor, 35, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 57, 58, 65, 74, 92, 101, 102, 109, 110, 112, 113, 114, 115, 117, 118, 123, 124, 125, 126, 128, 148, 199, 200, 201, 221, 229
 presión osmótica, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 126, 128, 132, 146, 149, 355, 358
 Primer Principio, 1, 6, 11, 667
 principio de equipartición de la energía, 646, 696
 principio de exclusión, 327, 531, 532, 533, 539, 546, 548, 550, 558, 571, 586
 principio de incertidumbre, 374, 407, 408, 415, 435, 652
 principio de la relatividad de Galileo, 364, 365, 456
 principio de mínima acción, 360, 361, 362, 365
 Proceso Claude, 96
 producto iónico del agua, 165, 178, 179, 182
 Prigogine, I., 289, 297
 propiedades aditivas, 126
 propiedades coligativas, 126, 128, 355
 propiedades constitutivas, 126, 146
 propiedades parciales molares, 27, 30
 propiedades superficiales, 184, 186
 puente de hidrógeno, 187, 193, 321, 342
 punto crítico, 44, 45, 48, 112, 192
 punto material, 359, 363, 365, 376, 503
 punto triple, 41, 48, 49, 52, 53, 54

R

Ramsay, W., 192
 Randall, M., 63, 72, 79, 98, 144
 Raoult, F. M., 101, 102, 103, 104, 105, 107, 108, 112, 113, 117, 118, 125, 146, 148
 reacción de Belousov – Zhabotinsky, 282, 284, 285, 291, 292, 294
 reacción de Briggs - Rauscher, 285
 reacción de primer orden, 237, 238, 242, 246, 251, 271
 reacción de segundo orden, 239
 Reacciones compuestas, 245
 Reacciones consecutivas, 249
 Reacciones de seudoprimer orden, 241
 Reacciones de tercer orden, 242

Reacciones en cadena, 251

reacciones opuestas, 246

Reacciones paralelas, 247

red cristalina, 302, 304, 305, 319

regla de Hardy Schultze de salado, 350

regla de Hund, 544, 545, 548

regla de L'Hôpital, 139

regla de las fases, 52, 53, 54, 56

regla de selección, 480, 489, 530, 577

Regla del Aufbau, 545

relación de Mayer, 621, 648, 696

Relaciones de Brønsted, 272

Relojes químicos, 277

resistividad, 5, 159, 183, 332

resonancia, 235, 328, 593, 595, 596, 597, 609, 620

Romé de L'Isle, J. B., 302

Roozeboom, H. W., 54

rotor rígido, 449, 451, 452, 456, 463

S

Scrödinger, E., 383

Sistema cúbico, 310, 315

Sistema hexagonal, 310

sistema hidrostático, 12, 13

Sistema monoclinico, 310

Sistema ortorrómbico, 310

Sistema rómbico, 310

Sistema triclínico, 311

sistemas abiertos, 27, 290

Sistemas cristalinos, 309

sistemas inerciales, 363, 364, 365

soles liófilos, 345, 351, 352

soles liófobos, 345, 350, 351

solución infinitamente diluida, 164

Sommerfeld, A., 327

Steno, 302

Stern, O., 223, 224, 646

T

temperatura característica del oscilador, 679

temperatura rotacional característica, 682

tensión superficial, 184, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 195, 197, 198, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 211, 212, 213, 214, 215, 227, 229

Teorema del desarrollo, 386

teorema variacional, 507

teoría cinética del gas monoatómico, 623

teoría de Debye - Hückel, 134, 223

teoría de la atracción interiónica, 162

- Termodinámica, 9
- Termodinámica Estadística, 621, 622, 651, 654
- Tiselius, A. W., 349, 351
- trabajo de adhesión, 208, 230
- trabajo de cohesión, 208, 227, 230
- transformación de Galileo, 364
- Traube, M., 120
- Trouton, F. T., 47, 56, 58
- U**
- unidad atómica de energía, 504
- V**
- valencia, 150, 153, 154, 327, 328, 560, 567, 582, 587, 590, 591, 592, 593, 594, 604, 605, 606, 609, 613, 620
- valor medio espacial, 624
- valor medio temporal, 624
- valores medios, 239, 485, 578, 624, 659, 696
- Valores propios, 373
- van der Waals, J. D., 2, 3, 25, 62, 74, 133, 193, 218, 227, 651
- van't Hoff, J. H., 86, 89, 91, 92, 98, 122, 123, 146, 261
- varianza, 52, 53, 56, 434
- vector director, 336, 337, 339, 342
- velocidad cuadrática media, 259, 494, 625, 627, 631, 642, 644, 696
- velocidad de reacción, 95, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 243, 244, 259, 269, 270, 274, 275, 300
- velocidad más probable, 643, 644, 645
- velocidades generalizadas, 360, 367
- vida media, 238, 239, 266, 268
- Volterra, V., 281, 282, 290
- volumen específico, 30, 43, 57, 75, 234
- von Helmholtz, H., 1, 9, 222
- von Laue, M. T., 318
- W**
- Waage, P., 81, 236
- Wollaston, W. H., 302, 317
- wurtzita, 325
- Y**
- Young, T., 188, 194, 195, 196, 204, 227
- Z**
- Zonas, 315
- Zsigmondy, R. A., 347

En esta obra, el autor vuelca su experiencia en el dictado de Química Física durante varias décadas.

Consciente de la complejidad de los temas que incluye, ha tratado de presentarlos de una manera didáctica sin dejar de lado el rigor matemático que se requiere.

Los temas comprenden: La termodinámica de sistemas abiertos, de equilibrios físicos y químicos, de soluciones de no electrolitos y electrolitos; Electroquímica, Fisicoquímica de superficies, Cinética química y catálisis, Estados sólido y coloidal, Mecánica Cuántica, uniones químicas y termodinámica estadística.



Miguel Katz, además de ser Profesor en Química y Licenciado en Enseñanza de la Química es Doctor en Epistemología e Historia de la Ciencia.

A lo largo de varias décadas, ha sido docente de Fisicoquímica en el Instituto Superior del Profesorado “Dr. J. V. Gomzález” donde alternó su pasión por esta disciplina con el dictado de cursos de Termodinámica y de Historia de la Ciencia. Ha sido Consultor del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo y ha escrito innumerables trabajos sobre distintos aspectos de la Química.

ISBN 978-987-46579-4-7

