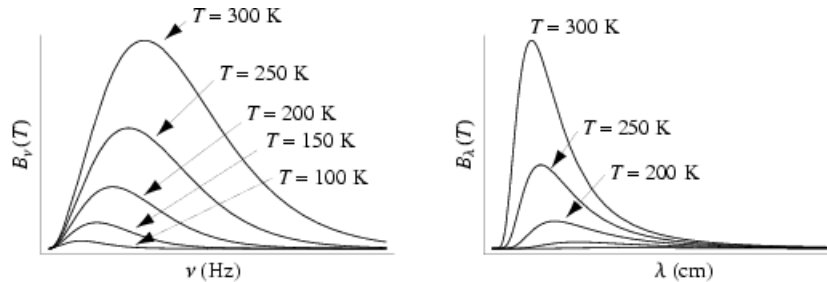


Física Cuántica

Ley de radiación de Planck

En 1900, Max Planck descubre la ley de radiación del **Cuerpo Negro**. Este es un objeto que absorbe toda la radiación que le llega.



$B_\nu d\nu$ y $B_\lambda d\lambda$ son las energías emitidas por segundo en el rango correspondiente.

Propiedades

- $\lambda_{\max} = \text{constant}/T$. El color de los objetos cuando cambia T .
- El área bajo la curva es

$$I = \sigma T^4, \text{ Ley de Stefan}$$

Nos permite determinar la energía por segundo emitida por un cuerpo a temperatura T .

Usando las leyes del Electromagnetismo y la Mecánica Estadística, Planck fue capaz de encontrar el gráfico de más arriba, postulando que:

“En un oscilador armónico simple, sólo están permitidas las energías dadas por

$$E_n = n h \nu, \nu \text{ es la frecuencia del oscilador, } n = 0, 1, 2, \dots$$

h es la constante de Planck”.

Esta hipótesis dió origen a la Física Cuántica.

Efecto Fotoeléctrico

La emisión de electrones por metales iluminados con luz de determinada frecuencia fue observada a finales del siglo XIX por Hertz y Hallwachs. El proceso por el cual se liberan electrones de un material por la acción de la radiación se denomina efecto fotoeléctrico o emisión fotoeléctrica. Sus características esenciales son:

- * Para cada sustancia hay una frecuencia mínima o umbral de la radiación electromagnética por debajo de la cual no se producen fotoelectrones por más intensa que sea la radiación.
- * La emisión electrónica aumenta cuando se incrementa la intensidad de la radiación que incide sobre la superficie del metal, ya que hay más energía disponible para liberar electrones.

El efecto fotoeléctrico se explica usando la teoría de los fotones de Einstein(1905).

La luz está compuesta de fotones. La energía de cada fotón es:

$$E = h \nu$$

donde ν es la frecuencia de la luz y h es la constante de Planck.

Dualidad Onda Partícula

Recordemos que para una partícula de masa en reposo nula, se tiene:

$$E = cp$$

Combinando las dos ecuaciones anteriores, se deduce

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

donde p es el momentum del fotón y λ su longitud de onda. Esta relación muestra que la luz (una onda) tiene una propiedad de partícula (momentum).

de Broglie (1924) se preguntó si la dualidad sería cierta para la materia. Para fundamentar esta hipótesis, escribió la última ecuación en la forma

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Esta expresión se llama la *longitud de onda de de Broglie* de la partícula. Asevera que todas las partículas tienen propiedades ondulatorias. Esta relación se ha verificado experimentalmente en múltiples ocasiones y constituye la base de la Mecánica Ondulatoria.

Este descubrimiento fundamental dio origen al *Microscopio Electrónico*.

Mecánica Cuántica

Heisenberg (1925) desarrolló la *Mecánica de Matrices*.

Schroedinger (1926) descubrió la *Mecánica Ondulatoria*.

La mecánica ondulatoria desarrolla la idea de de Broglie para encontrar el comportamiento ondulatorio de una partícula en presencia de un potencial $V(x)$

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x)\right)\psi = E\psi, \text{ ecuación de Schroedinger}$$

\hat{p} es el (operador) momentum y E es la energía. ψ es la *función de onda* de la partícula. La solución de esta ecuación determina los estados estacionarios del sistema, que corresponden a los valores de E en la ecuación de Schroedinger.

La onda de materia es una *onda de probabilidad*. El cuadrado de la función de onda es proporcional a la probabilidad de encontrar a la partícula en el entorno de x .

Principio de Incertidumbre

Según el principio de incertidumbre (Heisenberg 1927), ciertos pares de variables físicas, como la posición y el momento (masa por velocidad) de una partícula, no pueden calcularse simultáneamente con la precisión que se quiera. Así, si repetimos el cálculo de la posición y el momento de una partícula cuántica determinada (por ejemplo, un electrón), nos encontramos con que dichos cálculos fluctúan en torno a valores medios. Estas fluctuaciones reflejan, pues, nuestra incertidumbre en la determinación de la posición y el momento. Según el principio de incertidumbre, el producto de esas incertidumbres en los cálculos no puede reducirse a cero. Si el electrón obedeciese las leyes de la mecánica newtoniana, las incertidumbres podrían reducirse a cero y la posición y el momento del electrón podrían determinarse con toda precisión. Pero la mecánica cuántica, a diferencia de la newtoniana, sólo nos permite conocer una distribución de la probabilidad de esos cálculos, es decir, es intrínsecamente estadística.

En forma cuantitativa:

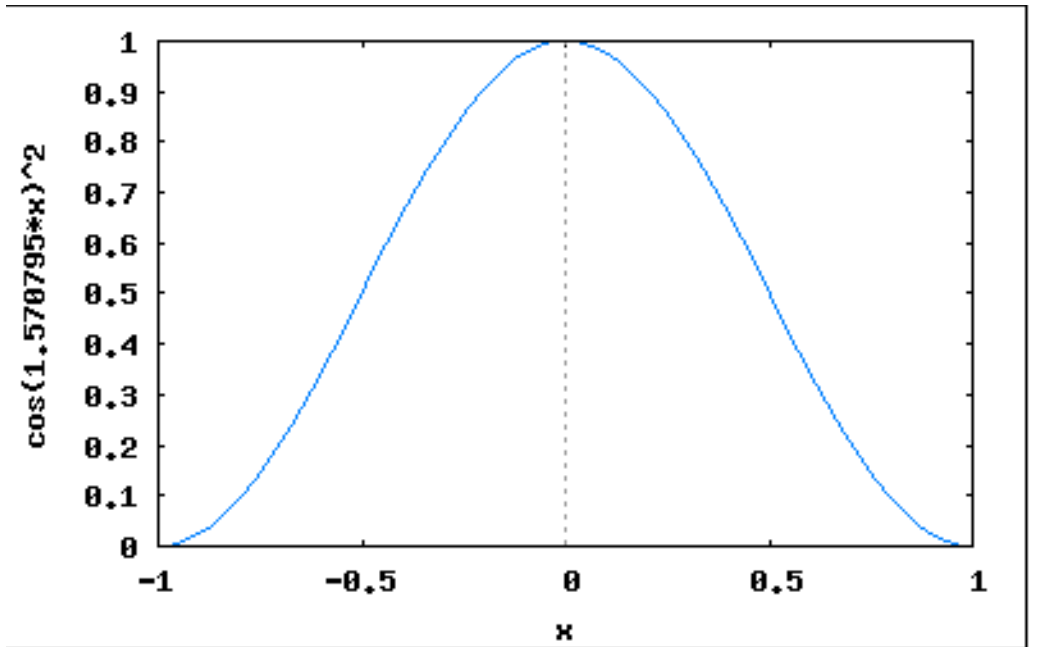
$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

lo mismo vale para las otras componentes de la posición y el momentum.

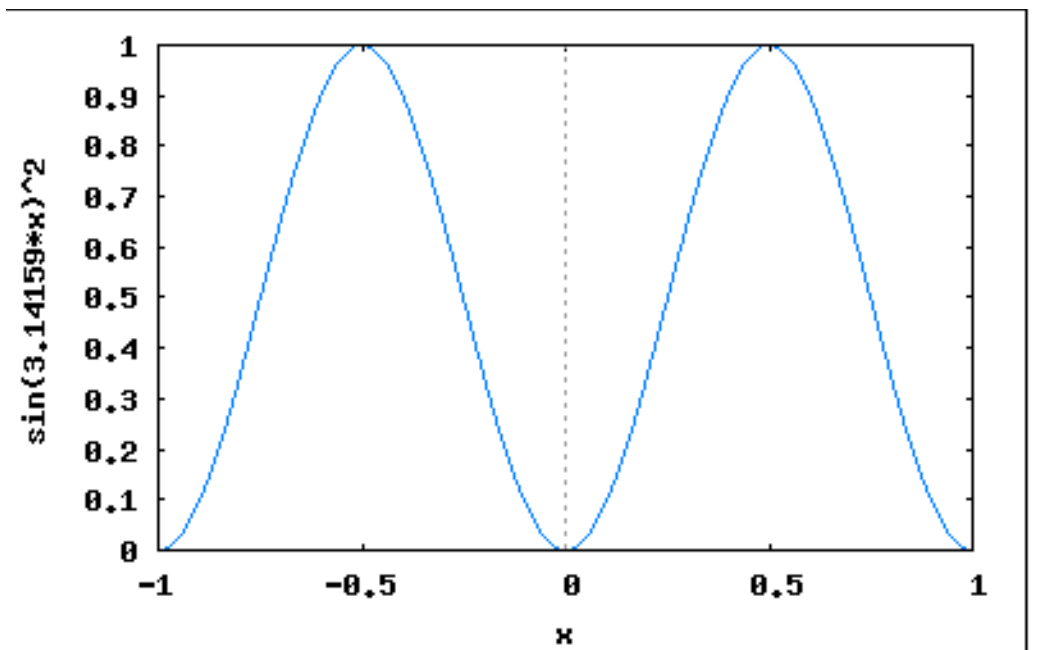
Partícula libre en una caja

La energía de una partícula libre en una caja de lado $2a$ está dada por

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}, n = 1, 2, 3, \dots$$



$a = 2, n = 1$ Vemos que la partícula tiene mayor probabilidad de encontrarse en el centro de la caja.

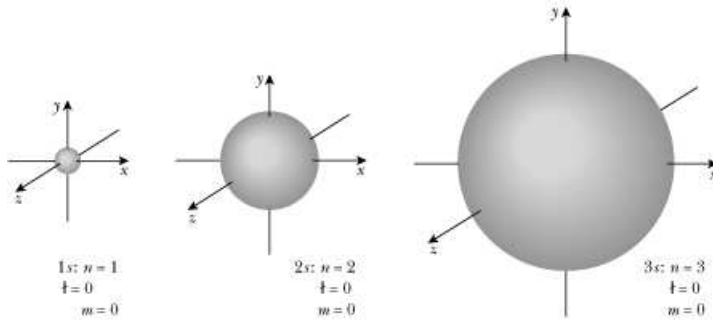


$a = 2, n = 2$ La partícula se encontrará con igual probabilidad en el primer cuarto y en el tercer cuarto de la caja.

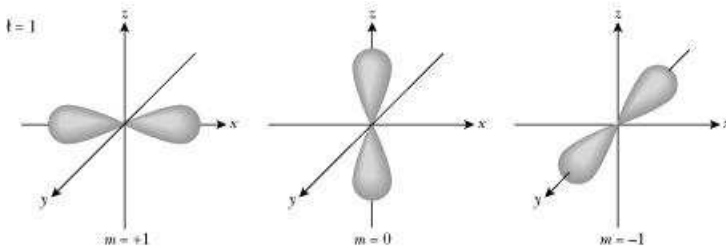
Orbitales Atómicos

La imagen de los orbitales empleada habitualmente por los químicos consiste en una representación del orbital mediante superficies límite que engloban una zona del espacio donde la probabilidad de encontrar al electrón es del 99%. La extensión de estas zonas depende básicamente del número cuántico principal, n , mientras que su forma viene determinada por el número cuántico secundario, l .

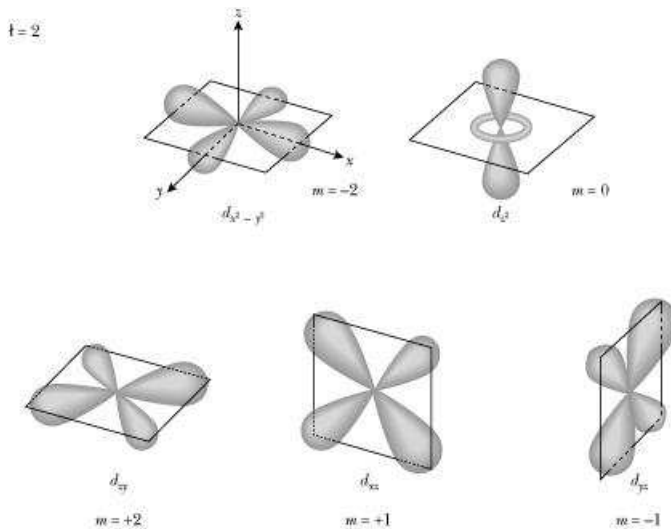
Los orbitales s ($l = 0$) tienen forma esférica. La extensión de este orbital depende del valor del número cuántico principal, así un orbital $3s$ tiene la misma forma pero es mayor que un orbital $2s$.



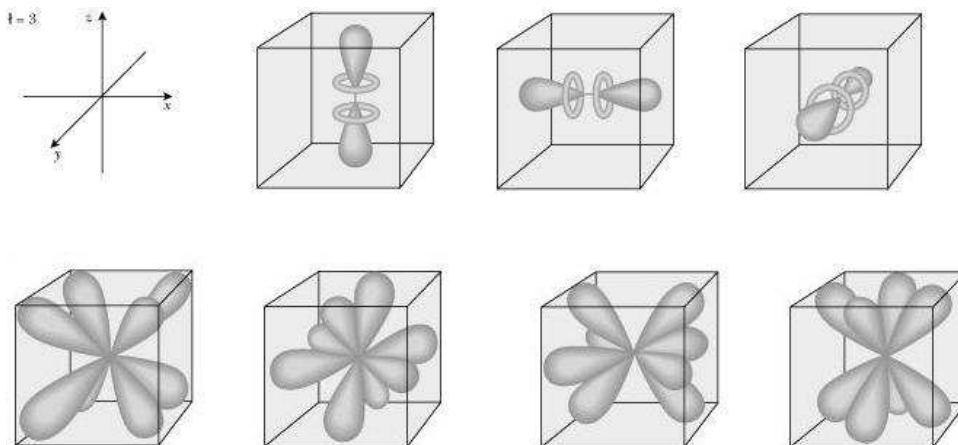
Los orbitales p ($l = 1$) están formados por dos lóbulos idénticos que se proyectan a lo largo de un eje. La zona de unión de ambos lóbulos coincide con el núcleo atómico. Hay tres orbitales p ($m = -1, m = 0$ y $m = +1$) de idéntica forma, que difieren sólo en su orientación a lo largo de los ejes x, y o z .



Los orbitales d ($l = 2$) también están formados por lóbulos. Hay cinco tipos de orbitales d (que corresponden a $m = -2, -1, 0, 1, 2$)



Los orbitales f ($l = 3$) también tienen un aspecto multilobular. Existen siete tipos de orbitales f (que corresponden a $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$).



Enlaces Químicos

La manera en que los átomos se enlazan ejerce un efecto profundo sobre las propiedades físicas y químicas de las sustancias. Por ejemplo, al respirar monóxido de carbono, las moléculas de CO se enlazan fuertemente a ciertas sustancias presentes en los glóbulos rojos de la sangre haciendo que estos queden como mineralizados, incapaces de transportar oxígeno, perdiendo así sus propiedades vitales. Entonces debemos preguntarnos: ¿Qué es el enlace químico?, ¿Cómo se da?, ¿Qué lo facilita?, ¿Qué lo impide?, ¿Qué determina que unos sean más fuertes que otros? Estas interrogantes son fundamentales en el estudio de la química, pues los cambios químicos, que pueden ser para bien o para mal, son esencialmente una alteración de los enlaces químicos.

Un concepto básico en química es el estudio de cómo los átomos forman compuestos. La mayoría de los elementos que conocemos existen en la naturaleza formando agrupaciones de átomos iguales o de distintos tipos, enlazados entre sí.

Regla del Octeto y Estructura de Lewis

A inicios del siglo XX, en 1916, de manera independiente, los científicos Walter Kossel y Gilbert Lewis concluyeron que la tendencia que poseen los átomos de lograr estructuras similares a las del gas noble más cercano explica la formación de los enlaces químicos. Esta conclusión es mundialmente conocida como la Regla del Octeto y se enuncia de la siguiente manera:

Cuando se forma un enlace químico los átomos reciben, ceden o comparten electrones de tal forma que la capa más externa de cada átomo contenga ocho electrones, y así adquiere la estructura electrónica del gas noble más cercano en el sistema periódico.

La estructura de Lewis permite ilustrar de manera sencilla los enlaces químicos, en ella, el símbolo del elemento está rodeado de puntos o pequeñas cruces que corresponden al número de electrones presentes en la capa de valencia.

Para definir una estructura de Lewis:

- * Escribir el número total de electrones de valencia.
- * Considerar que cada enlace se formará a partir de dos, y solo dos, electrones.
- * Cada átomo deberá cumplir con la regla del octeto. Excepto el hidrógeno que deberá tener solo 2 electrones para cumplir con la regla del dueto.

La materia que nos rodea se presenta en forma de sustancias con distinto aspecto y propiedades. El conocimiento de estas propiedades puede aportar alguna información acerca de las fuerzas que hacen unirse a las partículas en una sustancia. Así, por ejemplo, los puntos de fusión y ebullición de las diversas sustancias son indicativos de la mayor o menor fuerza de enlace entre las partículas (átomos, iones o moléculas) que constituyen el sólido o líquido. Por otra parte si una sustancia en determinadas condiciones conduce la corriente eléctrica, podría pensarse también en la existencia de partículas cargadas. Otras propiedades pueden ser la solubilidad, la facilidad de deformación o fragilidad de los sólidos, etc.

La diversidad de propiedades existentes (densidad, temperaturas de fusión y ebullición, dureza, solubilidad en diferentes líquidos, conductividad,...) hace que resulte difícil clasificar en unos pocos grupos a todas las sustancias y cualquier regla que se establezca para ello dejará fuera a sustancias con propiedades intermedias o atípicas. No obstante, a pesar de ello ha sido posible clasificar a la mayor parte de las sustancias en tres grandes grupos que evidencian la existencia de cuatro formas fundamentales de unión entre los átomos, es decir de cuatro tipos de enlace:

Enlace Iónico

En primer lugar nos encontramos con sustancias como el cloruro de sodio, yoduro de potasio, cloruro de magnesio, etc... que son compuestos de aspecto cristalino, frágiles y con elevados puntos de fusión y ebullición. Son, en general, más o menos solubles en disolventes del tipo del agua y no lo son en disolventes del tipo del benceno. No son conductores de la corriente en estado sólido, pero sí cuando se presentan fundidos o en disolución. La existencia de este tipo de sustancias, entre las que hemos citado como ejemplos típicos a las sales, está ligada a una forma de enlace que, por razones que luego veremos, se denomina *enlace iónico*, designando consecuentemente dichas sustancias como *compuestos iónicos*.

Enlace Covalente y fuerzas de van der Waals

En segundo lugar, nos encontramos con sustancias como el oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, dióxido de carbono, naftaleno, agua, amoníaco, etc, muchas de las cuales se encuentran, a temperatura y presión ordinarias, en forma de gases constituidos por moléculas de una gran estabilidad pues resisten, en general, temperaturas elevadas sin descomponerse. En cambio cuando se hallan en estado sólido o líquido tienen por lo general bajos puntos de fusión y de ebullición. Por otra parte, los sólidos de esta clase no se disuelven en disolventes del tipo del agua, haciéndolo en los del tipo del benceno y no conducen la corriente eléctrica en estado líquido ni tampoco lo hacen sus disoluciones. El comportamiento de estas sustancias hace suponer la existencia de fuertes uniones intramoleculares dada la estabilidad de dichas moléculas, y de débiles uniones intermoleculares, teniendo presente la facilidad con que se logra separar las moléculas. Es decir, se pone de manifiesto la existencia en este tipo de sustancias de dos formas de enlace asociadas, denominándose a la primera *enlace covalente* y conociéndose las débiles interacciones intermoleculares como *fuerzas de van der Waals* (profesor de la Universidad de Amsterdam, premio Nobel en 1910, que modificó la ecuación general de los gases teniendo en cuenta, entre otras cosas, que entre sus moléculas podían existir fuerzas de atracción).

En algunos casos se presenta sólo una de estas formas de unión. Así, se ha conseguido solidificar a los gases nobles que en condiciones normales se presentan como gases formados por átomos sueltos. En esos sólidos sólo estarán presentes, pues, las débiles fuerzas de van der Waals que aquí se ejercen entre partículas monoatómicas. Por otra parte el diamante, carbono puro, es un ejemplo de sustancia cuyos cristales constituyen verdaderas moléculas gigantes en las que todas las uniones entre átomos de carbono tienen las características del enlace covalente.

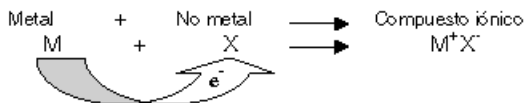
Enlace metálico

Por último, nos referiremos a los metales, cuya propiedad más típica es su carácter conductor del calor y la electricidad en estado sólido. Los metales constituyen más de las tres cuartas partes de los elementos del sistema periódico por lo que no es de extrañar que exista una gran variedad en propiedades tales como dureza, punto de fusión, etc. Muchos de ellos tienen un brillo característico y son fácilmente deformables, es decir, son dúctiles y maleables (se separan fácilmente en hilos y láminas). El tipo de enlace existente entre los átomos de un metal se denomina, por razones evidentes, *enlace metálico*.

Compuesto Iónico

En experiencias sencillas hemos podido ver que al disolver en agua cloruro de sodio sólido, la disolución resultante conduce la electricidad; esto indica que el cloruro de sodio está compuesto por iones Na^+ y Cl^- . Así cuando el sodio y el cloro reaccionan para formar cloruro de sodio, los átomos de sodio transfieren electrones a los átomos de cloro para formar los iones Na^+ y Cl^- que se agregan a continuación para formar cloruro de sodio sólido. Esta sustancia sólida resultante es dura; tiene punto de fusión de aproximadamente 800°C . La gran fuerza de enlace en el cloruro de sodio se debe a las atracciones entre iones de carga opuesta que se encuentran muy cercanos entre sí. Este es un ejemplo de enlace iónico.

Cuando un átomo que pierde electrones con relativa facilidad reacciona con otro que tiene alta afinidad electrónica se forman sustancias iónicas; en otras palabras la formación de un compuesto iónico se debe a la reacción entre un metal y un no metal.



El enlace iónico se forma cuando un átomo que pierde electrones relativamente fácil (metal) reacciona con otro que tiene una gran tendencia a ganar electrones (no metal).

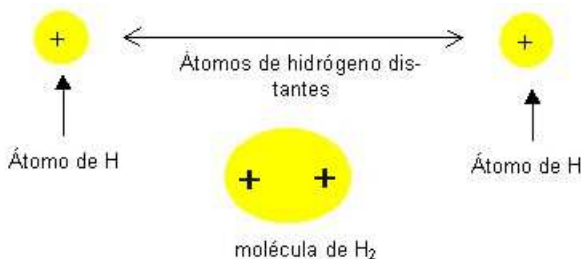
La energía de interacción entre un par de iones se puede calcular, empleando la expresión para la energía Coulombiana de capítulos anteriores:

$$E = K \frac{Q_{\text{Na}^+} \times Q_{\text{Cl}^-}}{r} \approx -8,37 \cdot 10^{-10} \text{ [J]}$$

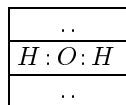
donde Q es la carga eléctrica y usamos $r \approx 2,76 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ para la distancia que separa los iones Na^+ y Cl^- . El signo negativo del resultado arriba obtenido indica que el par de iones tiene menor energía que los mismos iones separados por una gran distancia. Esto es un caso particular de una regla general: un enlace se forma cuando el sistema puede reducir su energía total en el proceso. La distancia de equilibrio entre los iones es la que minimiza la energía total.

El enlace covalente

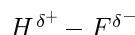
El modelo de enlace entre iones no se puede utilizar para explicar la unión entre cualquier pareja de átomos. Si dos átomos son iguales, no existe ninguna razón que justifique que uno de estos átomos se transforme en ión. Para justificar estas situaciones se utiliza otro modelo de enlace. Cuando los átomos que forman un enlace comparten sus electrones con la finalidad de cumplir con la regla de los ocho, se forma un enlace. El tipo de enlace que se observa en la molécula de hidrógeno y en otras moléculas en que los electrones son compartidos por los dos núcleos se llama enlace covalente. En la molécula de H_2 los electrones residen principalmente en el espacio entre los núcleos en donde son atraídos de manera simultánea por ambos protones. El aumento de fuerzas de atracción en esta zona provoca la formación de la molécula de H_2 a partir de dos átomos de hidrógeno separados. La formación de un enlace entre los átomos de hidrógeno implica que la molécula H_2 es más estable por determinada cantidad de energía, que dos átomos separados (energía de enlace).



En el caso de la molécula de H_2O tenemos 8 electrones de valencia; de ellos dos provienen de los átomos de H (uno de cada uno) y los seis restantes del O . Cuatro de estos electrones forman los enlaces entre el H y el O ; de esta manera se completa la capa $n = 1$ del H con los dos electrones requeridos para alcanzar la estructura del He . En el O , en cambio, tenemos los cuatro electrones que comparte con el H más otros cuatro que no comparte, para completar los ocho electrones necesarios para llenar su capa $n = 2$ y adoptar la estructura electrónica del Ne . Todo ello lo ilustramos con el siguiente diagrama:

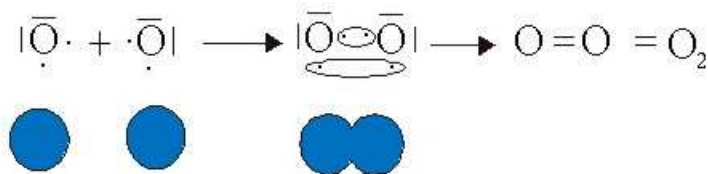


Hasta el momento se han considerado dos tipos de enlace extremos. En el enlace iónico, los átomos que participan son tan distintos que ganan o pierden uno o más electrones para formar iones con carga opuesta. El enlace se debe a las atracciones entre los iones. En el enlace covalente dos átomos idénticos comparten electrones de manera igual. La formación del enlace se debe a la atracción mutua de los dos núcleos hacia los electrones compartidos. Entre estos extremos se encuentran casos intermedios en los cuales los átomos no son tan distintos que ganen o pierdan electrones en su totalidad, pero son bastante distintos para que haya un compartimento desigual de electrones y se forme lo que se conoce como enlace covalente polar. La molécula de fluoruro de hidrógeno (HF) contiene este tipo de enlace en el cual existe la siguiente distribución de carga.



En donde la letra griega (delta) indica una carga parcial o fraccionaria.

Hasta ahora hemos analizado la formación de enlaces sencillos, es decir aquellos en que se comparten un solo par de electrones entre los átomos, como en el hidrógeno. Algunos elementos del sistema periódico tienen la particularidad de poder establecer uniones covalentes en las que se comparten varios electrones formándose enlaces covalentes múltiples. Este es el caso, por ejemplo, de las moléculas de oxígeno y nitrógeno. En efecto, el oxígeno es un elemento que se encuentra en la sexta columna del sistema periódico por lo que tiene seis electrones de valencia y le faltan dos para completar el octeto.



La formación de la molécula de O_2 , se puede explicar así por el compartir de dos electrones de valencia aportados por cada átomo formándose un enlace covalente doble entre los átomos de oxígeno.

Enlace Metálico

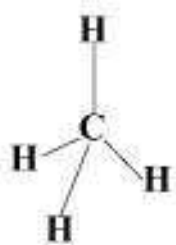
Por último estudiaremos el enlace metálico, su importancia la podemos ver en el hecho de que las 3/4 partes de elementos del sistema periódico son metales. El papel que estas sustancias han tenido en el desarrollo de la humanidad es tan importante que incluso se distingue entre la edad de piedra, la edad del bronce y la del hierro. De los 90 elementos que se presentan en la naturaleza algunos metales como el sodio y el magnesio, pueden extraerse de los océanos donde se encuentran disueltos. Los demás metales se suelen obtener a partir de depósitos minerales que se hallan encima o debajo de la superficie terrestre. Algunos metales son tan poco reactivos que es posible encontrarlos directamente en forma elemental, este es el caso del oro, la plata y el

platino. Otros se encuentran formando parte de distintos compuestos químicos. En general presentan propiedades muy peculiares que los han diferenciado desde hace siglos de las restantes sustancias, tales como: ser excelentes conductores del calor y la electricidad en estado sólido, ser fácilmente deformables (lo que permite trabajarlos y fabricar con ellos objetos de distintas formas).

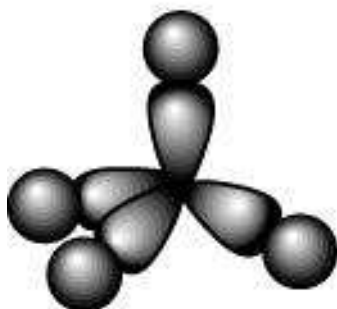
El tipo de enlace que mantiene ligados a los átomos de un metal es sustancialmente diferente de los enlaces iónico y covalente. En efecto, el modelo de enlace metálico debe explicar las propiedades físicas típicas de los metales: ductilidad, maleabilidad y alta conductividad eléctrica y de calor. Mientras la mayoría de los metales tiene un alto punto de fusión (lo que implica un enlace fuerte que requiere de una considerable agitación térmica para ser superado) ellos son relativamente fáciles de deformar; lo cual implica que el enlace es a la vez fuerte y no direccional. En otras palabras, mientras se precisa de una energía considerable para separar los átomos, es relativamente fácil moverlos siempre que se mantengan en contacto. El modelo consistente con estas observaciones es el del *gas de electrones*. En él se concibe que todos los átomos que conforman el metal se ionizan, generando una red ordenada de iones cargados positivamente y llamados cationes, y un gas o mar de electrones móviles. En general, el número de electrones que cede cada átomo del metal al mar es muy cercano a uno. La atracción entre los cationes fijos (de masa decenas de miles de veces mayor que la de los electrones) y los electrones móviles del gas, es la que estabiliza la estructura metálica. Por otra parte, la repulsión de los cationes entre sí (al igual que los electrones entre sí) evita que la red colapse.

Compuestos orgánicos

En los compuestos orgánicos prevalece el enlace covalente. En la figura de abajo ilustramos la molécula de metano que es el componente principal del gas natural (y también del gas grisú que es causa de tantos estragos en la minería del carbón). En ella un átomo de carbón ocupa el centro de un tetraedro regular y un átomo de hidrógeno se posiciona en cada uno de los cuatro vértices. En consecuencia su fórmula química es CH_4 y el enlace es covalente polar.



metano



Tetraedro