

Libros de **Cátedra**

# Tópicos de fisicoquímica

Estructura - Cinética - Superficies

Alberto L. Capparelli

FACULTAD DE  
CIENCIAS EXACTAS

e  
exactas

Edulp  
Editorial  
de la Universidad  
de La Plata



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA

# TÓPICOS DE FISICOQUÍMICA

## ESTRUCTURA - CINÉTICA - SUPERFICIES

Alberto L. Capparelli

Facultad de Ciencias Exactas



Este texto está dedicado a Cecilia y a César por su apoyo constante y comprensión.

# Agradecimientos

Este texto es el resultado de un proceso, extendido en el tiempo, relacionado con la enseñanza de la Físicoquímica en distintos niveles. En el mismo, ha sido altamente positiva la interacción continua con estudiantes de grado y de posgrado en el país y en el exterior a quienes el autor les ha impartido distintos tópicos tratados en esta presentación, así como al aprendizaje mutuo que resulta del intercambio de opiniones con docentes, investigadores, tesis sobre las formas de encarar la enseñanza de la disciplina.

No puedo dejar de agradecer a mis colegas, quienes me impulsaron a organizar el material de docencia y apuntes de Físicoquímica, y a quienes realizando valiosas sugerencias, corrigieron errores y acercaron material sobre los distintos tópicos que se desarrollan en el libro. Los errores que se mantienen son responsabilidad del autor.

De las consultas realizadas por cientos de estudiantes a lo largo de muchos años, ya sea personalmente o por redes sociales, el autor ha acumulado una serie de observaciones, inquietudes y correcciones sobre las dificultades que presenta el desarrollo de la Físicoquímica. Muchas de ellas han sido incorporadas en muchas partes de este texto.

Nadie nace sabiendo ninguna disciplina ni termina por conocerla en forma completa, ya que tratamos con ideas en constante revisión y crecimiento. En este proceso de formación en el campo de la físicoquímica tengo un reconocimiento personal a todos mis maestros Dres. Enrique Castellano, Juan E. Sicre, Oscar M. Sorarrain, Gerhard Hertz, incluyendo a muchos de mis colegas, entre los que reconozco a los Dres. Walter Triaca, Mario R. Feliz, Adela Croce, Mónica C. Gonzalez Carlos Cobos, pero de manera particular a la Dra. Laura Villata quien me acompañó en el campo de la docencia y la enseñanza como discípula, colega y amiga.

Finalmente a mi familia a quienes agradezco su inagotable paciencia y sostén.

La Plata, diciembre de 2015  
Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

A.L.C.

# Índice

<b>Introducción</b>	8
---------------------	---

## **Capítulo 1**

Desarrollo histórico de la teoría cuántica	9
--	---

Cuerpo negro. Leyes de Wien. Ley de Rayleigh-Jeans. La hipótesis de Planck. Efecto fotoeléctrico. Capacidad calorífica de sólidos. Modelo de Einstein. Tratamiento de Debye. El problema de la estructura de líneas de los espectros atómicos. Regla de combinación de Rydberg-Ritz. El modelo de Bohr y su importancia histórica. Diagramas de Grotrian. Postulado de De Broglie. La crisis de la teoría cuántica en la interpretación de la estructura atómica de átomos multielectrónicos.

## **Capítulo 2**

Operadores de la mecánica cuántica	30
------------------------------------	----

Elementos de mecánica cuántica. Operadores y su algebra. Ecuación de Schrödinger. Variables dinámicas clásicas y operadores. Propiedades de las soluciones de la ecuación de Schrödinger y de los operadores de la mecánica cuántica. Ortogonalidad de las funciones de onda. Concepto de degeneración de las funciones de onda. Valores medios de los operadores. El operador momento. Conmutatividad entre operadores. El caso del operador momento y el operador posición, consecuencias. Principio de incertidumbre de Heisenberg, su importancia. El operador momento angular y sus soluciones. Interpretación de Born para la función de onda. Normalización de la función de onda. Modelo vectorial del átomo, su utilidad.

## **Capítulo 3**

Sistemas cuánticos sencillos	39
------------------------------	----

Etapas para resolver la ecuación de Schrödinger en estado estacionario. Partícula libre. Partícula en la caja. Rotor rígido. Oscilador armónico. Modelo FEMO (Free Electron Molecular Orbital method) aplicado a sistemas con electrones pi y transiciones electrónicas en polienos. Principio de correspondencia de Bohr. Nociones del efecto túnel.

## **Capítulo 4**

Átomo de hidrógeno. Estructura electrónica de átomos multielectrónicos, espín del electrón y espectros atómicos	56
---	----

Soluciones de la ecuación de Schrödinger. Funciones orbitales s, p, d, ... Funciones de distribución radial. Representación. Definición operacional del radio del átomo de hidrógeno. Construcción de las orbitales px, py, pz. Orbitales híbridas. Importancia de la repulsión interelectrónica. Estimación de la repulsión interelectrónica en el átomo de Helio. Reglas de Slater en el estudio de la estructura atómica. Concepto de espín. El experimento de Stern-Gehrlach. Principio de exclusión de Pauli. Regla de Hund. Construcción de la tabla periódica. Indistinguibilidad y simetría de la función de onda. Antisimetría y determinantes de Slater. Resolución aproximada de la ecuación de Schrödinger: Elementos de la teoría de perturbaciones. Teorema variacional. Tratamiento de Hartree de campo autoconsistente. Tratamiento de Hartree-Fock.

## Capítulo 5

Estructura electrónica de moléculas \_\_\_\_\_ 78

Aproximación de Born-Oppenheimer. Métodos de construcción de orbitales moleculares. Métodos empíricos y semiempíricos. Fundamentos de los métodos ab initio y funcional de la densidad. Reactividad química. Método de Hückel para moléculas con electrones pi.

## Capítulo 6

Espectroscopía molecular. Aspectos básicos \_\_\_\_\_ 102

Espectroscopías. Espectroscopia atómica y molecular. Transiciones electrónicas en átomos. Ejemplos. Efecto Zeeman. Aplicaciones del efecto Zeeman. Espectroscopía de microondas. Espectroscopía de infrarrojo para moléculas diatómicas. Espectroscopía electrónica. Principio de Franck-Condon. Fluorescencia y fosforescencia. Aplicaciones de la espectroscopía.

## Capítulo 7

Elementos de termodinámica estadística \_\_\_\_\_ 132

Concepto de macro y microestados. Ley de distribución de Boltzmann. Función de partición. Cálculo de propiedades termodinámicas en moléculas sencillas. Función de partición y potencial químico. Funciones de partición y constante de equilibrio.

## Capítulo 8

Cinética química \_\_\_\_\_ 147

Conceptos de velocidad y su medida. Ley de velocidad. Orden de reacción y casos para su determinación. Reacciones elementales. Mecanismos de reacciones. Ejemplos de mecanismos y su análisis. Reacciones complejas. Cinética de reacciones consecutivas. Hipótesis del preequilibrio en el tratamiento de reacciones complejas. Aproximación de la etapa limitante en el tratamiento de cinética de reacciones complejas. Hipótesis del estado estacionario. Efecto de la temperatura. Ecuación de Arrhenius y ejemplos de aplicación. Teoría de las reacciones unimoleculares. Interpretación de la energía de activación: Teorema de Tolman. Evaluación de energías de activación en reacciones complejas. Ejemplos de reacciones en cadena de interés industrial. Reacciones en cadena ramificadas. Explosiones. Límites de explosión. Ejemplos. Reacciones de interés en el cracking de hidrocarburos para la producción de olefinas. Reacciones de polimerización.

## Capítulo 9

Aspectos básicos de la cinética química. Teoría de las velocidades absolutas de reacción. Complejo activado \_\_\_\_\_ 192

Aspectos teóricos de la cinética química básica. Teoría del estado activado. Superficies de energía potencial. Teoría del complejo activado. Reacciones adiabáticas y no adiabáticas. Energía libre de activación. Volumen y entropía de activación. Reacciones entre iones y electrostricción.

## Capítulo 10

Fenómenos de Superficies \_\_\_\_\_ 217

Fenómenos de superficie. Interfase gas-líquido. Tensión superficial. Efecto de la temperatura. Adsorción. Clasificación de Brunauer. Fisorción y quimisorción. Isotherma de adsorción de Langmuir. Isotherma de BET. Isotherma de Freundlich. Isotherma de adsorción de Gibbs. Otras isothermas. Modelos. Catálisis. Catalizadores y promotores. Ejemplos. Aspectos energéticos en los procesos de adsorción. Catálisis activada versus no activada. Principio de Sabatier en catálisis, curvas volcán. Aplicaciones a reacciones de interés en ingeniería y tecnología química.

## Capítulo 11

Catálisis heterogénea. Cinética de reacciones heterogéneas \_\_\_\_\_ 251

Cinética de reacciones heterogéneas. Etapas en una catálisis heterogénea. Mecanismos de reacciones. Reacciones gas-sólido. Descomposición simple sobre una superficie. Reacciones bimoleculares sobre una superficie. Efecto de la catálisis heterogénea sobre la energía de activación global.

**El autor** \_\_\_\_\_ 261

**Bibliografía general** \_\_\_\_\_ 262

# Introducción

Este texto complementa al que fuera oportunamente publicado en esta colección bajo el título "Fisicoquímica Básica". El mismo está orientado hacia estudiantes de ciencias exactas y de ingeniería.

La construcción de la fisicoquímica requiere de una serie de herramientas propias de la física, matemática y sin lugar a dudas de la química, razón de ser de la disciplina

Este libro cubre aspectos básicos de la fisicoquímica recurriendo al estudio de sistemas en equilibrio y desplazados del equilibrio donde los flujos moleculares jugarán un papel relevante. Los temas a desarrollar se basan en los conocimientos generales de química, física, matemática, estadística y fisicoquímica básica.

En el desarrollo de los temas, la ejercitación y la resolución de problemas está incluida explícitamente en el texto, enfatizando los aspectos en los cuales el estudiante presenta sistemáticamente mayores dificultades de comprensión de las ideas centrales.

Aquellos temas que se fundamentan en herramientas más elaboradas, se presentan en forma de Anexos para no entorpecer el desarrollo de los aspectos más básicos.

Sus objetivos principales son:

- Estudiar los principios que gobiernan las propiedades y el comportamiento a nivel macroscópico y microscópico de los sistemas de interés en el campo de la ingeniería química, las ciencias químicas y por extensión a las ciencias biológicas;
- Desarrollar e interpretar las modernas técnicas empleadas para determinar la estructura y propiedades de la materia;
- Estudiar los principios que gobiernan las propiedades y el comportamiento a nivel macroscópico y microscópico de los sistemas de interés en el campo de las ciencias químicas y biológicas;
- Desarrollar e interpretar las modernas técnicas empleadas para determinar la estructura y propiedades de la materia;
- Fundamentar y establecer las bases de los desarrollos de analíticos y tecnológicos;

La enseñanza de la fisicoquímica se sustenta en tres grandes temas:

- El estado de equilibrio de los sistemas materiales y el análisis de las variables macroscópicas y los factores termodinámicos que lo afectan.
- El comportamiento de los sistemas cuando se los aparta del equilibrio. Esto genera una serie de transformaciones que se agrupan en los fenómenos de transporte por un lado y en la cinética química por el otro; Estos aspectos fueron tratados por el autor en el texto de "Fisicoquímica Básica" publicado por la EDULP en 2013 y que se puede consultar en el sitio [sedici@unlp.edu.ar](mailto:sedici@unlp.edu.ar).

En este texto se hará énfasis en los siguiente aspectos:

- El conocimiento de las herramientas para el estudio de la estructura atómica y molecular;
- Las herramientas para la fundamentación de las espectroscopías atómica y molecular, así como la resonancia magnética nuclear;
- Las herramientas de la termodinámica estadística, la teoría cinética y los fenómenos de transporte;
- Las herramientas para el análisis formales y fundamentales en el campo de la cinética química;
- Fenómenos de superficies. Tensión interfacial. Adsorción. Isotermas de adsorción.
- Catálisis y cinética química heterogénea.



# CAPÍTULO 1

## Desarrollo histórico de la mecánica cuántica

### Fundamentos experimentales de la mecánica cuántica. La crisis de fines del siglo XIX y principios del siglo XX

#### Introducción

Hacia fines del siglo XIX, la mayoría de los científicos admitían que la física había alcanzado sus propios límites y que no era factible introducir nuevos paradigmas a los ya conocidos.

Los hubo aquellos que dijeron después de las ecuaciones de transformación de Lorentz todo estaba concluido. Hubo científicos reconocidos por sus contribuciones a las ciencias naturales, como Lord Kelvin, que afirmaron que toda idea física debía tener un símil mecánico para que pudiera ser comprendida, y también los hubo también otros que fueron renuentes en aceptar el carácter molecular de la materia, para mencionar algunos casos.

Sin embargo, nuevos experimentos en desarrollo desde mediados del siglo XIX y otros enfoques que se apartaban de la visión predominante, permitieron mostrar que los mismos entraban en contradicción con las interpretaciones clásicas de la mecánica y el electromagnetismo.

Estos resultados, en la búsqueda de una mejor interpretación de la naturaleza física, no fueron casuales y constituyeron un proceso continuo que aportaron evidencias que condujeron a una crisis en la física dando nacimiento a dos nuevas ramas del conocimiento en las ciencias naturales, la teoría de la relatividad de Einstein y la mecánica cuántica.

Ambos campos se desarrollaron por separado, sentando las bases de una nueva interpretación de la naturaleza y con impacto fundamental para la ciencia, la tecnología y los procesos de innovación que son la base de los progresos en el siglo XXI. Sin embargo, los científicos están en la búsqueda de una síntesis de ambas visiones de la física para una mejor comprensión del universo.

De estas dos, la mecánica cuántica impactó de manera fundamental en el desarrollo de las ciencias químicas, la biología y la tecnología. Hoy por hoy, desde instrumentos empleados en procesos tecnológicos (como por ejemplo los diodos, las nanociencias, la nanomedicina, la nanotecnología, etc) hasta en medicina (entre las que pueden incluirse la resonancia magnética nuclear) son posible por el formidable inclusión que ha tenido esta disciplina en nuestra vida diaria.

Esta es la razón por la cual conviene alcanzar una visión mínima de la mecánica cuántica y por extensión de su aplicación a numerosos problemas de la química y de la fisicoquímica.

#### Algunos experimentos cruciales

Entre algunos de los experimentos y observaciones realizadas desde mediados del siglo XIX y hasta principios del siglo XX, se pueden mencionar

- Los fenómenos de radioactividad natural
- El descubrimiento del efecto fotoeléctrico
- El descubrimiento del electrón
- La distribución de energía del cuerpo negro
- El comportamiento de las capacidades caloríficas de los sólidos y gases
- La estructura de línea de los espectros atómicos y de bandas en los espectros moleculares

Por su importancia e impacto en el desarrollo de las ideas básicas de la mecánica cuántica, discutiremos primero el problema del cuerpo negro.

## El problema del cuerpo negro. El colapso del principio de equipartición de la energía. El postulado de Planck

Hacia fines del siglo XIX, era universalmente aceptado el principio de equipartición de la energía. El problema del cuerpo negro corresponde a una situación donde existe equilibrio termodinámico entre la materia y la radiación electromagnética.

En efecto, cuando un cuerpo se calienta, emite energía radiante y que presenta un espectro de energía. Este sistema fue tema de estudio durante casi toda la mitad del siglo XIX. Las investigaciones en este campo mostraron algunos resultados que no admitían las explicaciones basadas en la mecánica clásica.

Entre estos podemos mencionar:

- Cualquier cuerpo a temperaturas mayores que 0 K, absorbe cualquier radiación que incide sobre su superficie y es capaz de emitir radiación.
- La radiación emitida presenta un espectro
- Entre el cuerpo y la radiación circundante se establece un equilibrio térmico, si se cumple que la radiación emitida por segundo y por unidad de superficie es igual a la radiación absorbida en las mismas condiciones.
- La radiación “ejerce presión” sobre una superficie, de manera que la interacción entre la materia y la energía involucra transferencia de cantidad de movimiento.

Con el fin de sistematizar estos resultados, se dedujeron algunas leyes que permitían describir estos comportamientos, entre las que se pueden incluir las leyes de Kirchhoff y la ley de Stefan-Boltzmann.

Por otra parte, Wien estudió el comportamiento que asociado con la distribución espectral de energía del cuerpo negro y halló dos leyes empíricas que llevan su nombre, las que analizaremos más adelante.

### Leyes de Kirchhoff de la radiación

Las dos leyes generales están referidas a la relación entre la emisividad  $e_\lambda$  de un cuerpo, la absorptividad  $a_\lambda$  cuando sobre un cuerpo incide una radiación de intensidad de la radiación  $I_\lambda$  a cada longitud de onda  $\lambda$  y temperatura T de trabajo.

La primera ley establece que  $e_\lambda = I_\lambda \cdot a_\lambda$ . La segunda ley, está referida al cuerpo negro y establece que para un cuerpo negro ideal, la absorptividad es unitaria, luego, este emite toda la radiación que incide sobre él. De esta manera,  $a_\lambda = 1$  y se cumple para todas las longitudes de onda.

Los hechos experimentales muestran que el poder emisor de un cuerpo negro es independiente de su naturaleza y resulta igual a la intensidad de la luz que incide sobre su superficie.

Por lo tanto, el poder emisor de un cuerpo negro es máximo

Un cuerpo negro ideal presenta un espectro de radiación térmica que no depende del cuerpo en si mismo sino que es únicamente función de la temperatura a la que este se encuentra.

El cuerpo negro ideal será aquel que absorba toda la energía que incide sobre él y la emite, es decir no refleja ni transmite esta radiación. Fue Kirchhoff quien introdujo el nombre de cuerpo negro.

Un cuerpo negro puede prepararse cubriendo las paredes de un horno con carbón o con negro de platino. Recientemente se ha sintetizado una aleación de Ni-P que es capaz de reflejar el ~0,15% de la radiación que incide sobre la misma. Este procedimiento se aplica en la fabricación de telescopios.

Este horno presenta un orificio pequeño a través del cual parte de la radiación térmica, que debe estar en equilibrio en su interior, escapa hacia el exterior, donde después de pasar a través de un monocromador se la registra sobre un detector. La radiación emitida es continua, y se mide esta energía se mide por unidad de volumen en el intervalo de longitudes de onda comprendidas entre  $\lambda$  y  $\lambda+d\lambda$ . Si U es la energía de la radiación entre  $\lambda$  y  $\lambda+d\lambda$  y V es el volumen, entonces, definiremos la densidad de energía por unidad de intervalo de  $\lambda$  a la cantidad

$$u(\lambda, T) = \frac{dU}{d\lambda \cdot dV} \quad \text{Ec. 1.1}$$

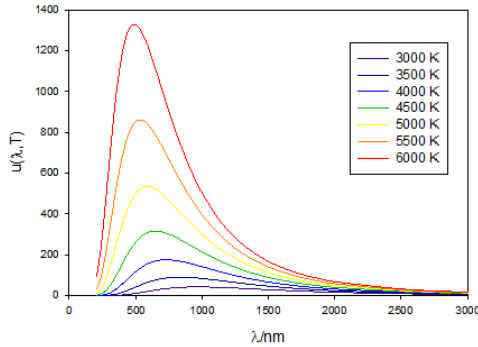
Los espectros que se miden a distintas temperaturas se muestran en la Fig. 1.1. En este gráfico, las unidades de la densidad de energía son relativas.

Es interesante observar que el máximo es inversamente proporcional a la temperatura. Esta relación es base para una de las leyes de Wien que discutiremos más adelante.

### Ley de Stefan

Consideremos un sistema de volumen V en equilibrio térmico con la radiación que contiene. En este caso, la energía interna proviene de la energía radiante. Supongamos que este sistema se expande de V a V+dV en contacto diatérmico con su entorno (Fig. 1.2).

Según el primer principio deberá cumplirse  $\delta q = dU + p \cdot dV$ . En esta ecuación,  $p$  es la presión que ejerce la radiación. Esta presión depende de la energía interna, si  $\tilde{n}$  es la densidad de radiación y  $\langle m \cdot c^2 \rangle$  es su energía media sobre todas la longitud de onda,  $\lambda$ , siendo  $c$  es la velocidad de la luz, entonces por analogía



**Fig. 1.1:** Distribución de energía de un cuerpo negro como función de la temperatura



**Fig. 1.2:** Expansión isotérmica de en condiciones isotérmicas de un sistema que contiene radiación en equilibrio térmico con su entorno

$$p = \frac{1}{3} \tilde{n} \langle m c^2 \rangle = \frac{1}{2} u$$

En esta ecuación, se la densidad de energía media de la radiación en equilibrio térmico con las paredes del recipiente se representa con la letra  $u$ .

Como  $U = u \cdot V$ , entonces cualquier cambio en esta propiedad se expresa como  $dU = V \cdot du + u \cdot dV$ .

Luego reemplazando en la expresión del primer principio,  $\delta q = V \cdot du + (u + p) \cdot dV$ . Si el proceso de expansión es reversible, entonces se puede reescribir esta ecuación en la forma

$$\delta q_{rev} = V du + \frac{4}{3} u dV$$

El aumento de entropía correspondiente será

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{V}{T} du + \frac{4u}{3T} dV$$

Como  $S$  es una función de estado, se debe cumplir el teorema de Schwarz, de modo que ahora

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{V}{T} \right)}{\partial V} \right]_u = \left[ \frac{\partial \left( \frac{4u}{3T} \right)}{\partial u} \right]_V. \text{ Reordenando, } \left[ \frac{\partial \left( \frac{4u}{3T} \right)}{\partial u} \right]_V = \frac{4}{3} \left[ \frac{1}{T} - \frac{u}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial u} \right)_V \right]. \text{ Luego, } \left[ \frac{\partial \left( \frac{V}{T} \right)}{\partial V} \right]_u = \frac{1}{T}. \text{ Finalmente, } \left( \frac{\partial T}{\partial u} \right)_V = \frac{1}{4} \frac{T}{u}$$

La integración de esta última expresión conduce a ley de Stefan (Jožef Stefan, 1835-1893), según la cual, la densidad de energía depende de la cuarta potencia de la temperatura.

$$u = a' \cdot T^4$$

En esta ecuación  $a'$  es una constante de proporcionalidad. Sin embargo, conviene escribirla en términos de la potencia emitida, que es la medida de de la velocidad de escape de radiación por unidad de área. Además la densidad de energía depende de la longitud de onda.

Si  $dV$  es un elemento de volumen en el que la densidad de energía media es  $u(T)$  y se considera la radiación que incide según un ángulo comprendido entre  $\theta$  y  $\theta + d\theta$ , entonces debe verificarse, que si  $c$  es la velocidad de la luz, la fracción la energía de la radiación que alcanza la superficie  $dA$  en el intervalo de tiempo será

$$dU = u(T) \cdot \frac{c}{4\pi} \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \cdot dA \cdot dT$$

Integrando entre  $0$  y  $\pi/2$ , se obtiene la magnitud  $E(T)$  que se llama la potencia emisiva o flujo de energía (radiante), resultando igual a  $E(T) = \frac{1}{4} c \cdot u(T)$ . Reemplazando la expresión para  $u(T)$  hallada previamente se obtiene,

$$E(T) = \frac{1}{4} c \cdot a' \cdot T^4 = \sigma \cdot T^4$$

Esta es la ley Stefan-Boltzmann, la cual expresa la energía total irradiada por un cuerpo negro ideal por segundo (potencia) y por unidad de área. La constante de proporcionalidad universal, cuyo valor es conocido con mucha precisión y exactitud.

$$\sigma = 5,670500(\pm 0,000040) \times 10^{-8} J.m^{-2}.s^{-1}.K^{-4} = 5,670500(\pm 0,000040) \times 10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}$$

donde la potencia  $W = J.s^{-1}$  permite expresar en vatios a la energía emitida por un cuerpo negro ideal.

**Problema 1.1:**

Calcular el poder emisor de un cuerpo a 300, a 1000 y a 6000 K.  
Por ejemplo, a 1000 K, será  $\sim 56,7 \times 10^3 W.m^{-2}$ .

**Problema 1.2:**

Estimar el poder emisor de la superficie solar sabiendo que su temperatura es  $\sim 5780 K$ .  
Sobre la base del resultado del Problema 1 se obtiene que el poder emisor vale  $\approx 327,7 kW.m^{-2}$ .

### Ley del desplazamiento de Wien

Wilhelm Wien (1864-1928) realizó estudios en este campo y por sus contribuciones recibió el premio Nobel de física en 1911. Entre sus contribuciones figura por ser el primero en detectar en 1898 la existencia de  $H^+$  en fase gaseosa, aunque fue aceptada y bautizada como protón casi 20 años después y como consecuencia de los trabajos de Rutherford en el campo de la física nuclear. En este aspecto, sus estudios en este campo, simultáneos con los de J.J. Thomson, sentó las bases de la espectrometría de masas.

Un hecho experimental, ya descrito previamente, muestra que la posición del máximo de emisión del cuerpo negro se desplaza a longitudes de onda menores con el aumento de la temperatura, tal como se aprecia en la Fig. 1.1.

La ley de desplazamiento o primera ley de Wien establece que  $\lambda_{m\acute{a}x}.T = 2.897\ 7685(51) \times 10^{-3} m K$ .

**Problema 1.3:**

Estimar la posición del máximo de la distribución espectral correspondiente a la temperatura de la superficie solar. Ubicar este máximo aproximadamente en la Fig. 1.1 (5780K). Expresar el resultado en m y nm (1 nm=10<sup>-9</sup> m).

Aplicando la ley,  $\lambda_{m\acute{a}x}.5780 K = 2.897\ 7685(51) \times 10^{-3} m K$  se obtiene el valor  $\lambda_{m\acute{a}x} \approx 5,013 \times 10^{-7} m = 501 nm$ .

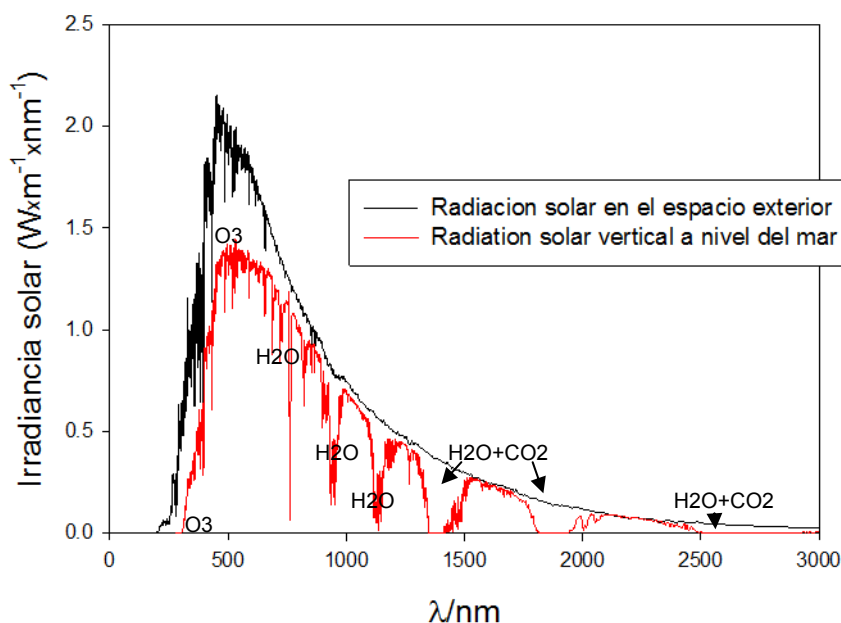
Stefan intuyó que las estrellas se podían aproximar a “cuerpos negros” que emiten radiación. Su color será función de la temperatura de su superficie y en consecuencia es aplicable la ley del desplazamiento de Wien. De la distribución espectral del sol, y del conocimiento del máximo de la radiación, puede evaluarse la temperatura de su superficie.

En la Tabla 1.1 se presenta una clasificación de las estrellas en función de su temperatura superficial:

**Tabla 1.1:** Color de las estrellas en función de la temperatura

T/K	30,000 - 60,000	7,500 - 10,000	5,000 - 6,000	< 3,500
Color de la estrella	azul	blanca	amarilla	roja

A modo de ejemplo, en la Fig. 1.3 se presenta el espectro de emisión del sol, medido en la superficie terrestre y en espacio. En esa figura se indican también algunas sustancias presentes en la atmósfera que contribuyen a la atenuación de la energía total emitida.



**Fig. 1.3:** Distribución espectral del sol fuera de la atmósfera y a nivel del mar. Fuente: American Society for Testing and Materials (ASTM) Terrestrial Reference Spectra for Photovoltaic Performance Evaluation (<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5>). En el espectro a nivel de mar se muestran las bandas de adsorción debido a gases presentes en la atmósfera. Debe observarse el impacto del ozono en la región de  $\lambda < 320$  nm, que atenúa la intensidad de la radiación UV incidente.

La segunda ley de Wien, establece la relación empírica entre la energía irradiada en la posición del máximo y la temperatura, dada por la expresión  $u(\lambda_{m\acute{a}x}, T) = C \cdot T^5$ , donde C es una constante universal. Basándose en consideraciones de la termodinámica y la teoría cinética de los gases, Wien fue capaz de deducir una relación empírica que describe el comportamiento de la distribución espectral. Esta distribución se ajusta muy bien a altas energías, pero no reproduce cuantitativamente la distribución a bajas energías ( $\lambda \gg \lambda_{m\acute{a}x}$ ).

Esta relación empírica tiene la forma dada por la Ec. 1.3

$$u(\lambda, T) = \frac{\alpha}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{\beta}{\lambda \cdot T}\right) \quad \text{Ec. 1.3}$$

En la Ec. 3, los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes independientes de la longitud de onda y de la temperatura. Esta distribución de energías presenta un máximo a cierta longitud de onda ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ).

$$\lambda_{m\acute{a}x} \cdot T = \frac{1}{5} \beta \quad \text{Ec. 1.4}$$

Introduciendo la Ec. 1.4 en la Ec. 1.3,

$$u(\lambda_{m\acute{a}x}, T) = \frac{\alpha}{\lambda_{m\acute{a}x}^5} e^{-5} = \alpha \cdot \left(\frac{5}{\beta \cdot e}\right)^5 T^5 \quad \text{Ec. 1.5}$$

La constante C de la segunda ley, vale entonces  $C = \alpha \cdot \left(\frac{5}{\beta \cdot e}\right)^5$

Del conocimiento experimental de C puede hallarse el parámetro  $\alpha$ . Esta distribución presenta valor histórico, pues fue superada por la ley de distribución de Planck, que la contiene como caso particular.

### Cálculo del número de osciladores en un sólido de volumen V

Un sólido puede describirse como una colección de osciladores que describen movimientos armónicos y que se caracterizan por una distribución continua de vibraciones, cuyas frecuencias se halla entre  $\nu$  y  $\nu+d\nu$  (recordar  $\nu\lambda=c$ , donde c la velocidad de la luz). Estos osciladores están en equilibrio térmico con el campo de radiación cuyas frecuencias se encuentran también comprendidas entre los mismos intervalos, de manera que estas frecuencias se hallan comprendidas en el intervalo  $0 < \nu < \infty$ .

La ecuación que describe estas oscilaciones es la conocida ecuación de la onda, y si  $\Phi$  es su amplitud en la posición (digamos x) al tiempo t, se expresa mediante la Ec. 1.6,

$$\frac{d^2\Phi}{dt^2} = c^2 \nabla^2 \Phi \quad \text{Ec. 1.6}$$

No cualquier oscilación estará permitida en el sólido, y por ejemplo, en la dirección x, aquellas que cumplan con la condición general  $L=n\cdot\lambda/2$ , siendo L la longitud dentro de la cual deben existir ondas estacionarias de longitud de onda  $\lambda$ . Por su parte, n es el número entero positivo de estas medias longitudes de onda, de manera que la interferencia no sea destructiva.

Pero un sólido es un material que se extiende en las tres direcciones del espacio, de manera que una oscilación estacionaria debe cumplir simultáneamente con tres condiciones, en la que se conocen sus cosenos directores  $\cos\alpha$ ,  $\cos\beta$  y  $\cos\gamma$ , siendo además  $L_x$ ,  $L_y$ , y  $L_z$  las dimensiones en las direcciones x, y, z, entonces, se debe cumplir simultáneamente

$$n_1 \frac{\lambda}{2} = L_x |\cos(\alpha)| \quad n_2 \frac{\lambda}{2} = L_y |\cos(\beta)| \quad n_3 \frac{\lambda}{2} = L_z |\cos(\gamma)|$$

El problema se simplifica si  $L_x = L_y = L_z = L$ , y recordando que  $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$ , se cumple

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 4 \frac{L^2}{\lambda^2} \quad \text{Ec. 1.7}$$

Esta es la ecuación de una esfera de radio  $r = 2L/\lambda$

Como existe una distribución de frecuencias (y por ende, de longitudes de onda), las soluciones posibles en el intervalo comprendido entre  $\lambda$  y  $\lambda+d\lambda$ , se debe satisfacer la siguiente condición:

$$4 \frac{L^2}{(\lambda + d\lambda)^2} \leq n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \leq 4 \frac{L^2}{\lambda^2} \quad \text{Ec. 1.8}$$

Esta última ecuación corresponde a la de un casquete esférico limitado entre r y r+dr.

Llamaremos Z al número total de oscilaciones, y dZ al número de ellas que se encuentran dentro de ese casquete esférico. Sin embargo, como las "componentes"  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  son números enteros positivos, sólo tendrá significado contar aquellas oscilaciones comprendidas en la octava parte de este casquete esférico.

Entonces,

$$dZ = \frac{1}{8} 4\pi \left(2 \frac{L}{\lambda}\right)^2 d\left(2 \frac{L}{\lambda}\right) = -4\pi \cdot L^3 \frac{d\lambda}{\lambda^4} \quad \text{Ec. 1.9}$$

En términos de la frecuencia y recordando que  $\lambda = \frac{c}{\nu} \Rightarrow d\lambda = -\frac{c}{\nu^2} d\nu$ , se obtiene

$$dZ = \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad \text{Ec. 1.10}$$

Si la energía media de los osciladores en ese intervalo de frecuencias es  $\varepsilon(\nu)$ , entonces la energía irradiada en equilibrio con el material, debe cumplir con la Ec. 1.11, y admitiendo la doble polarización de cada vibración, hay que multiplicar por 2 el número total de oscilaciones en el intervalo  $\nu$  y  $\nu+d\nu$ ,

$$dU = \frac{8\pi V}{c^3} \varepsilon(\nu) \cdot \nu^2 = V \cdot u(\lambda, T) \cdot d\nu \quad \text{con} \quad u(\lambda, T) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \varepsilon(\nu) \quad \text{Ec. 1.11}$$

El problema central es conocer la forma de la energía  $\varepsilon(\nu)$ , y este análisis conduce a dos modelos muy conocidos, los formulados simultáneamente por Rayleigh y Jeans en Inglaterra y por Planck en Alemania en el año 1900.

### **Modelo de Rayleigh-Jeans y Modelo de Planck para la distribución de energía del cuerpo negro. Cambios de paradigmas. La hipótesis de Planck**

Las expresiones previas, fueron introducidas en 1900 por Rayleigh [John William Strutt, 3rd Baron Rayleigh (1842-1919) y premio Nobel de Física en 1904]. En 1905, conjuntamente con Jeans, propusieron una expresión para la energía  $\varepsilon(\nu)$  basada en el principio de equipartición de la energía, en cuyo caso,  $\varepsilon(\nu)=kT$  por modo normal de vibración. Esta ecuación se transforma en

$$dU = \frac{8\pi V}{c^3} kT \cdot \nu^2 d\nu \Rightarrow \frac{dU}{d\lambda} \propto \frac{T}{\lambda^4} \quad \text{Ec. 1.12}$$

Esta ecuación, muestra que la energía emitida se debe incrementar a medida que la longitud de onda decrece. La Ec. 1.12 describe el comportamiento a bajas energías (altas longitudes de onda) pero colapsa a longitudes de onda alta. Este comportamiento se ha llamado "la catástrofe del ultravioleta". Como esta

predicción no se observa, el modelo Rayleigh y Jeans, al igual que el de Wien, no describen correctamente todo el espectro de emisión de un cuerpo negro.

La respuesta a este problema fue alcanzada por M. Planck en diciembre de 1900, sentado las bases de un cambio fundamental en la manera de estudiar y observar la naturaleza. En la Fig. 1.4 se esquematizan los comportamientos experimentales versus los predichos por la ley de Wien y de Rayleigh-Jeans.

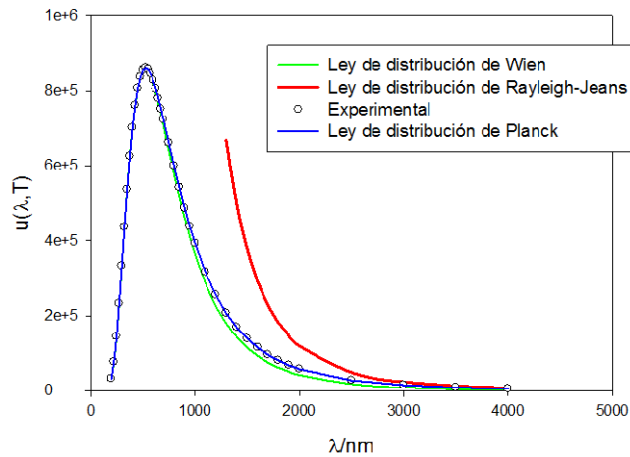


Fig. 1.4: Comparación de datos experimentales y modelos

## Planck y la búsqueda de una respuesta

Max Planck era un físico determinista y para quien el tratamiento de la distribución de energía de Boltzmann no le despertaba demasiado entusiasmo. Una discusión muy interesante sobre este tema puede leerse en el excelente texto del filósofo Max Jammer, *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*, Mc Graw-Hill, 1966. Parte de los comentarios que siguen se basan en ese trabajo y otros se sustentan en el texto de Max Planck "A Survey of Physical Theory", Dover, 1994.

Max Planck desarrolló estudios en el campo de la termodinámica para luego avanzar en el electromagnetismo. Un problema en el que estuvo trabajando intensamente durante muchos años fue la distribución espectral del cuerpo negro. El tratamiento estadístico de los sistemas materiales no entraba directamente dentro de sus intereses, pero cuando reconoció que la herramienta desarrollada por Boltzmann podía resolver su problema, recurrió a ella, pero con bastante reticencia.

Hacia 1900, Planck había fracasado en la búsqueda de una respuesta general que incluyera las leyes de Wien. Sin embargo, en su búsqueda de un modelo que le permitiese describir el problema termodinámico asociado a la radiación del cuerpo negro y su distribución espectral. Esta búsqueda le obligó a realizar suposiciones que no tenían una base termodinámica sólida, pero que en sus palabras conducían a resultados compatibles con la experiencia.

En 1889, Heinrich Hertz había propuesto que, para satisfacer la ley de Kirchhoff de absorción-emisión, un sólido podía pensarse como un conjunto muy grande de dipolos oscilantes que deberían intercambiar energía entre sí y absorber o emitir radiación electromagnética hasta que se alcanzara el estado estacionario que caracteriza a la radiación del cuerpo negro. Planck en sus análisis posteriores supuso que el material estaba constituido por osciladores armónicos de frecuencia  $\nu$ .

Los distintos enfoques que realizara antes de 1900 y las críticas recibidas de personalidades como Max Boltzmann y otros científicos contemporáneos, lo llevaron a Planck a encarar el problema desde un punto de vista basado en el análisis termodinámico. De manera similar a la hipótesis de caos molecular en la que se sustenta la teoría cinética de Boltzmann, Planck supuso que las oscilaciones armónicas asociadas con la radiación térmica eran incoherentes, de manera que en condiciones de equilibrio para la absorción y la emisión se debía cumplir la Ec. 1.11 para  $u(\nu, T) = a \cdot \nu^2 \cdot \varepsilon(\nu)$ , donde, en su trabajo original identificó con  $\varepsilon(\nu)$  a la energía media del oscilador en el intervalo de frecuencias entre  $\nu$  y  $\nu+d\nu$ .

Un problema de mucho interés para Planck era establecer una relación entre la entropía  $\hat{s}$  y la energía  $\varepsilon(\nu)$  de un oscilador. Además, la dependencia funcional debía ser consistente con su tesis "que en equilibrio estable, la entropía debe ser máxima",

La radiación del cuerpo negro se halla en equilibrio térmico con las paredes de la cavidad. Si a este sistema ingresa una distribución arbitraria de energía, el sistema evoluciona hacia el equilibrio térmico a medida que esta sea absorbida y emitida por las paredes del cuerpo negro.

La temperatura absoluta de un cuerpo se define como  $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$ .

En forma entre empírica e intuitiva, Planck realizó una consideración audaz para un físico con su formación teórica y experimental que lo apartaba de las bases de la termodinámica conocida en su época. Si  $\bar{s}$  es la entropía de un oscilador, de manera que  $\Sigma \bar{s}$  es la contribución promedio que realizan parcialmente todos los osciladores a la entropía del sistema en equilibrio, Planck propuso en forma intuitiva que

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{s}}{\partial \bar{\varepsilon}^2}\right)_V = \frac{a}{\bar{\varepsilon}(\bar{\varepsilon} + b)}$$

En esta expresión, a y b son constantes a determinar. La integración de esta ecuación conduce a la Ec. 1.13, de la cual se puede hallar una forma de escribir la energía interna en equilibrio térmico a la temperatura T.

$$\int \left(\frac{\partial^2 \bar{s}}{\partial \bar{\varepsilon}^2}\right)_V d\bar{\varepsilon} = \left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial \bar{\varepsilon}}\right)_V = \int \frac{a}{\bar{\varepsilon}(\bar{\varepsilon} + b)} d\bar{\varepsilon} = \frac{a}{b} \ln \frac{\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon} + b} = \frac{1}{T}$$

Así,

$$\frac{\bar{\varepsilon} + b}{\bar{\varepsilon}} = e^{\frac{a}{bT}} \Rightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{b}{e^{\frac{a}{bT}} - 1} \quad \text{Ec. 1.13}$$

Esta ecuación toma la forma de la ley de Wien (Ec. 1.3), siempre que se considere que los parámetros a y b sean funciones de la frecuencia. Luego,  $\bar{\varepsilon}$  será también una función de la frecuencia  $\nu$ . Entonces, admitiendo que  $b = c_1 \cdot \nu$ , y  $a/b = c_2 \cdot \nu$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{c_1 \cdot \nu}{e^{\frac{c_2 \cdot \nu}{T}} - 1} \quad \text{Ec. 1.14}$$

La Ec. 1.14 describe la energía media de osciladores con frecuencias entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$ , y recordando la Ec. 1.11,

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \bar{\varepsilon} = \frac{A \cdot \nu^3}{e^{\frac{c_2 \cdot \nu}{T}} - 1} \Rightarrow u(\lambda, T) = \frac{C}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{c_2 \cdot \nu}{T}} - 1} \quad \text{Ec. 1.15}$$

Estas ecuaciones se reducen a la relación de Wien si se supone que el término exponencial en el denominador es mayor que la unidad. De esta manera,

$$u(\nu, T) = A \cdot \nu^3 e^{-\frac{c_2 \cdot \nu}{T}} \Rightarrow u(\lambda, T) = \frac{C}{\lambda^5} e^{\frac{C'}{\lambda T}} \quad \text{Ec. 1.16}$$

Comparando la Ec.1.16 con la Ec. 1.3, se obtiene que  $C = \alpha$  y  $C' = \beta$ .

Este análisis muestra que a veces pueden hacerse suposiciones intuitivas, a veces sin demasiado sustento físico, pero que orientan al investigador en una que en la búsqueda de una mejor interpretación de la naturaleza.

### Modelo de Planck. La hipótesis de la cuantización de la energía

El punto de partida de Planck es la expresión que describe la energía que es emitida entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$  que se halló previamente. El problema es el cálculo de la energía en ese intervalo.

M. Planck, basándose en la distribución de Boltzmann, propone un método estadístico para evaluar esta contribución. Las hipótesis son:

La energía de un oscilador no puede variar en forma continua, sino en números finitos,  $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n, \dots$

Los valores de las energía pueden expresarse como múltiplos enteros (n) de una frecuencia determinada en el intervalo entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$ , de manera que

$$\varepsilon_n = n \cdot \varepsilon_1 = n \cdot h \cdot \nu \text{ con } n = 0, 1, 2, \dots$$

Siendo h una constante que es independiente del oscilador considerado y de la naturaleza del material.

Si hay  $N_k$  osciladores que oscilan con frecuencias en el entorno del valor  $\nu$  y N el número total de osciladores, la energía promedio de cada uno de ellos será



$$\langle \varepsilon \rangle = \sum \frac{N_n \varepsilon_n}{N} \quad \text{Ec. 1.17}$$

Si ahora se introduce la ecuación de Boltzmann  $\frac{N_n}{N_0} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)$ , donde  $N_0$  es el número de osciladores

con energía  $\varepsilon_0$ , y  $N_n$  es el número de osciladores con energías  $\varepsilon_n$ , se obtiene una expresión general para evaluar la energía promedio de los osciladores. Así, sumando sobre todas las partículas que se hallan oscilando con las distintas frecuencias,

$$N = \sum N_n = N_0 \sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}$$

Reemplazando  $N$  en la expresión para  $\langle \varepsilon \rangle$  se obtiene

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{N_0}{N} \sum \varepsilon_n \cdot e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = \frac{\sum \varepsilon_n \cdot e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}} \quad \text{Ec. 1.18}$$

La suma en el denominador de la Ec. 1.18 se denomina función de partición. Introduciendo en ella la hipótesis de Planck  $\varepsilon_n = n \cdot \varepsilon_1$ , y desarrollando el término exponencial en el denominador y el numerador se obtiene la ecuación base para describir la distribución de la energía. En el caso del denominador, y recordando la suma de series geométricas, para lo que conviene introducir la hipótesis de Planck.

$$\sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = \sum e^{-\frac{nh\nu}{kT}} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \frac{1}{1-x} \quad \text{con } x = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

En el caso del denominador

$$\sum \varepsilon_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} = h\nu \sum n x^n = h\nu \frac{x}{1-x}$$

Reemplazando ambos desarrollos en la Ec. 11 se obtiene,

$$\langle \varepsilon \rangle = h\nu \frac{x}{1-x} \Rightarrow \langle \varepsilon \rangle = h\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad \text{Ec. 1.19}$$

Esta es la expresión para la energía media entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$  que se debe introducir en la Ec. 1.15. Así, se obtiene la expresión que describe como se distribuye la densidad de energía por unidad de intervalo  $d\nu$  y la equivalente que describe la misma distribución por unidad de  $d\lambda$  (Ec. 1.16),

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad \text{Ec. 1.20}$$

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{\lambda^5} hc \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad \text{Ec. 1.21}$$

Existen dos condiciones que pueden analizarse a partir de estas ecuaciones, una de baja energía  $h\nu \ll kT$  y otra de alta energía,  $h\nu \gg kT$ . En el límite de bajas energías aplicada a la Ec. 1.21, la exponencial admite el desarrollo en serie de potencias

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots \Rightarrow u(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4} kT$$

Esta es idéntica a la Ec. 8, que describe el análisis de Rayleigh-Jeans. Por su parte, en el límite de altas energías, se obtiene la expresión que ley de distribución de Wien (Ec. 1.3),

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^5} \cdot hc \cdot e^{-\frac{hc}{\lambda \cdot kT}}$$

La comparación de esta con la correspondiente a la ley de distribución de Wien, se obtiene las expresiones para  $\alpha$  y  $\beta$  indicadas en la Ec. 1.3,

$$\alpha = 8\pi \cdot hc \quad y \quad \beta = \frac{hc}{k}$$

Integrando la ecuación para  $u(\lambda)$  o la correspondiente a  $(\nu)$  para todos los valores posibles de longitudes de onda o de frecuencias se obtiene la expresión correspondiente a la ley de la cuarta potencia en la temperatura para la energía total emitida que describe la ley de Stefan-Boltzmann  $E(T) = \sigma \cdot T^4$ .

$$\int_0^{\infty} u(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} h \cdot \int_0^{\infty} \nu^3 \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu = \frac{8\pi^5 k^4}{15 \cdot (hc)^3} T^4 \quad \text{Ec. 1.22}$$

Luego, como la emisividad  $e(\lambda, T) = \frac{1}{4} c \cdot u(\lambda, T)$ , se obtiene

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 \cdot (hc)^3} \quad \text{Ec. 1.23}$$

Conociendo  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\sigma$ , Planck pudo obtener el valor de la constante  $h$ . Esta constante juega un papel muy importante en la física moderna y se la conoce como constante de Planck. Su valor se ha determinado con mucha precisión y su valor es  $h = 6,625 \times 10^{-34} J \cdot s$ .

Con el valor de la constante  $h$ , Planck fue capaz de estimar el número de Avogadro (cuyo valor experimental se obtuvo en 1908), la constante de Boltzmann  $k$  y la carga elemental del electrón (cuyo valor experimental se midió en 1907) sobre la base del conocimiento del número de Faraday ( $F=96500$  culombios.mol<sup>-1</sup> y del número de Avogadro).

**Problema 1.4:** (a) cual es el flujo de energía emitido a 25°C por una moneda de 8,5 g hecha con un metal de uso corriente de 2,5 cm de diámetro y 0,2 cm de espesor. (b) cuantos fotones son emitidos cada segundo por este material.

(a) Si se admite que la moneda es emisor ideal, a 398 K, se podrá aplicar la ley de Stefan-Boltzmann, y de acuerdo con ella, la potencia emitida medida en vatios por la superficie del metal (A) será

$$P = \sigma \cdot A \cdot T^4 = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{K}^{-4} \times (11,4 \times 10^{-4} \text{ m}^2) \times (298 \text{ K})^4 = 0,509 \text{ vatios}$$

La longitud de onda donde el material debería emitir (idealmente), puede calcularse sobre la base de la ley de desplazamiento de Wien,

$$\lambda_{\text{máx}} = \frac{0.0029 \text{ m} \cdot \text{K}}{295 \text{ K}} = 9.73 \times 10^{-6} \text{ metros} = 9730 \text{ nm}$$

Esta longitud de onda corresponde a la región del infrarrojo. La energía de cada fotón está dada por

$$\mathcal{E}_{\text{fotón}} = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{9730 \cdot \text{nm}} = 0,127 \text{ eV}$$

Finalmente, el número de fotones  $N$  emitidos por segundo será:

$$N = \frac{0,509 \text{ J}}{0,127 \text{ eV} \cdot 1,602 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{eV}^{-1}} = 2,50 \times 10^{19} \text{ fotones}$$

## Efecto fotoeléctrico

Este fenómeno fue descubierto por Hertz en 1888. Si se hace incidir radiación sobre la superficie de un metal, existe una longitud de onda umbral por debajo de la cual se observa la emisión de electrones. Esta longitud de onda umbral depende de la naturaleza del material. Así para el metal Li se halla en el intervalo 520-526 nm y para Na entre 583-585 nm.

La experiencia enseña que

- Para cualquier sustancia existe una longitud de onda umbral por encima de la cual no se observa la emisión de electrones.

- Los electrones emitidos pueden tener cualquier velocidad entre  $0 < v < v_{\text{máx}}(\lambda)$ ,

- La  $v_{\text{máx}}(\lambda)$  es independiente de la temperatura y de la intensidad de la radiación incidente,

- La  $v_{\text{máx}}(\lambda)$  es función de la naturaleza del metal y de la frecuencia

- La intensidad de la corriente fotoeléctrica es función de la intensidad de la radiación.
  - La emisión se observa unos 3 nanosegundos después de la absorción de la radiación
- Desde el punto de vista clásico, debería esperarse que:*
- La diferencia temporal entre la absorción y la emisión es mayor que la observada
  - La velocidad de los electrones debe ser proporcional a la intensidad de la radiación,

*Ninguna de estas condiciones es la observada en estos experimentos.*

En 1905, Einstein aplicó las hipótesis de Planck con las siguientes suposiciones

- La energía no puede ser absorbida o emitida en forma continua sino en forma de cuantos de energía ( $h \cdot \nu$ )
- La energía del cuanto de luz se transfiere a los electrones más externos del metal

Existe un valor mínimo de energía (llamada función trabajo,  $\Phi$ ) a partir de la cual puede ser arrancado un electrón. La energía en exceso corresponde a la energía cinética  $\frac{1}{2} m \cdot v^2$  de los electrones.

Luego,

$$h \nu = \Phi + \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad \text{Ec. 1.24}$$

También, se puede escribir

$$\nu = \nu_0 + \frac{1}{2h} m \cdot v^2$$

Con  $\nu_0 = \Phi/h$

La energía cinética de los electrones que se mide bajo la diferencia de potencial  $V$  es

$$V \cdot e_0 = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

Cuando  $V=0$ ,  $h\nu_0 = \Phi$ . Por lo tanto

$$\nu = \nu_0 + \frac{e_0}{h} V \quad \text{Ec.1.25}$$

Esta relación se conoce como la ley del efecto fotoeléctrico de Einstein.

La Fig. 5 indica los comportamientos que deben observarse

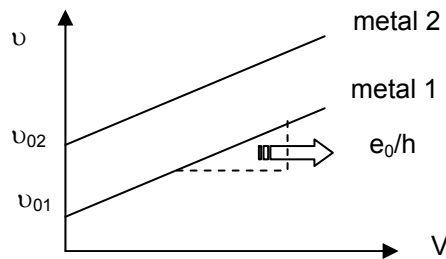


Fig. 1.5: Respuesta entre la velocidad de los electrones emitidos y  $V$

Si se trabaja con dos metales distintos variará la frecuencia umbral, pero la dependencia de la frecuencia de la radiación y el potencial debe ser la misma. Del conocimiento de esta pendiente puede evaluarse la constante de Planck.

## Capacidades caloríficas de los sólidos

Este es otro ejemplo donde el principio de equipartición fracasa en predecir el comportamiento de las capacidades caloríficas de sólidos.

La capacidad calorífica  $C_v$  aumenta con la temperatura y tiende al valor predicho por ese teorema a altas temperaturas (coincide para metales monoatómicos con la ley experimental de Dulong-Petit).

Einstein fue capaz de hallar una expresión de la dependencia de la contribución vibracional a la capacidad calorífica y del comportamiento esperable para osciladores localizados (como los átomos en un sólido) a bajas temperaturas ( $T < 20$  K). En esa región de temperaturas, la capacidad calorífica es función de la tercera potencia de la temperatura ( $C_v = a \cdot T^3$ , donde  $a$  es una constante que depende del material).

Einstein supuso que existe una única frecuencia de oscilación de los átomos en la red  $\nu_0$ , de manera que la energía promedio de los osciladores ( $3 \cdot N_0$  en el caso de un mol de átomos) será

$$U - U_0 = 3N_0 \cdot \frac{h \nu_0}{e^{\frac{h \nu}{kT}} - 1} \quad \text{Ec. 1.26}$$

Se define como temperatura vibracional a la relación  $\Theta = \frac{h\nu_0}{k}$ . De esta forma, la Ec. 18 se escribe como

$$U - U_0 = 3N_0 \cdot k \frac{\Theta}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}$$

Aplicando la definición de capacidad calorífica a volumen constante,  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ , se obtiene

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3N_0 \cdot k \frac{\Theta^2}{T^2} \frac{e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right)^2} \quad \text{Ec.1.27}$$

Esta ecuación conduce en el límite de altas temperaturas ( $T \gg \Theta$ ) a la ley de Dulong-Petit, según la cual la capacidad calorífica  $C_V$  es del orden de  $3R$ , siendo  $R$  la constante general de los gases. Es posible estimar la temperatura vibracional a partir de datos experimentales. Así, para el diamante a 313 K,  $C_V = 7,69 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} < 3R$ . A partir de este valor,  $kT/h\nu \approx 0,25$  y la frecuencia  $\nu \approx 2,8 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . La temperatura vibracional es  $\Theta = 1440 \text{ K}$ . Sin embargo cuando  $T \rightarrow 0 \text{ K}$ , esta expresión predice que  $C_V$  debe crecer con el cuadrado de la temperatura, resultado que no es coincidente con el experimental.

Esta inconsistencia del tratamiento de Einstein fue resuelto por Peter Debye, quien, a diferencia, propuso un intervalo de frecuencias entre  $0 < \nu < \nu_{\text{máx}}$ . Por lo tanto, recordando que el número de oscilaciones entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$  está dado por la expresión

$$dZ = \frac{4\pi V \nu^2}{c^3} d\nu \quad y \quad \int_0^{\nu_{\text{máx}}} dZ = 3N_0 = \frac{4\pi V \nu_{\text{máx}}^3}{3 \cdot c^3}$$

A partir de este resultado, se puede reescribir  $dZ$  y evaluar la energía interna del conjunto de osciladores por la Ec. 20,

$$U - U_0 = \int_0^{\nu_{\text{máx}}} \varepsilon(\nu) d\nu = \frac{9N_0}{\nu_{\text{máx}}^3} h \cdot \int_0^{\nu_{\text{máx}}} \frac{\nu^3}{e^{kT} - 1} d\nu \quad \text{Ec. 1.28}$$

La integración debe realizarse numéricamente, pero en el límite de  $T \rightarrow 0 \text{ K}$ ,  $C_V$  toma la siguiente expresión

$$C_V = \frac{12N_0 \cdot k \cdot \pi^4}{5} \left(\frac{kT}{h\nu_{\text{máx}}}\right)^3 = \frac{12N_0 \cdot k \cdot \pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 = a \cdot T^3 \quad a = \frac{12N_0 \cdot k \cdot \pi^4}{5 \cdot \Theta^3} \quad \text{Ec. 1.29}$$

La relación  $C_V = a \cdot T^3$  se conoce como ley de Debye. Los modelos de Debye y de Einstein pueden ser comparados, en particular en la región de bajas temperaturas. En la Fig. 1.6 se esquematizan la predicción del modelo de Einstein en un intervalo amplio de temperatura y se superpone la predicción de Debye a bajas temperaturas para el metal Cu(s). En la Fig. 1.7 se muestran la dependencia que predice la ley de Debye a bajas temperaturas para Cu(s) ( $T < 20 \text{ K}$ ) y para Ag(s) ( $T < 30 \text{ K}$ ).

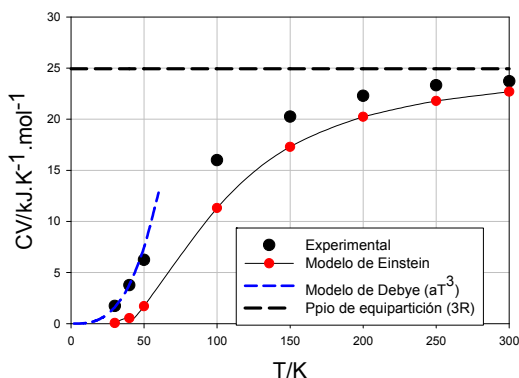


Fig. 1.6: Comparación entre el comportamiento experimental y los modelos

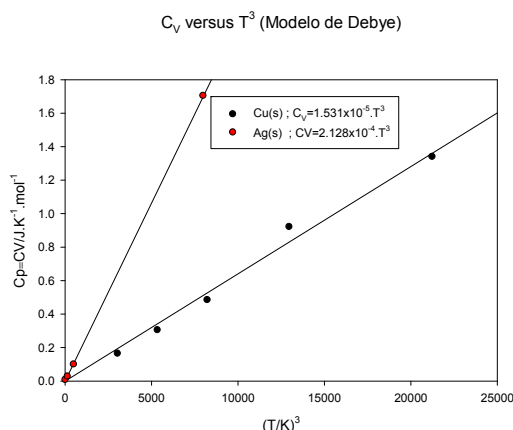


Fig. 1.7: Comportamiento de  $C_V$  a bajas temperaturas para Cu(s) y Ag(s).

## Espectros atómicos

Los espectros atómicos o de línea se conocen desde el siglo XIX. Sin embargo su origen y la existencia de transiciones definidas no eran compatibles con los hechos del electromagnetismo clásico. Toda carga en presen-

cia de campos eléctricos sometidos a aceleraciones debe emitir radiación continua. Este tipo de comportamiento puede observarse al registrarse los espectros de átomos simples o complejos. Pero la presencia de una estructura regular de líneas admitía un tratamiento empírico pero no basado en primeros principios.

El espectro discreto del átomo de H en la zona del visible presenta una estructura de línea que ya se conocía con anterioridad al trabajo de Balmer en este campo. Todas las transiciones que pueden observarse en el átomo de H se agrupan en series, incluyendo la conocida la de Balmer. Cada una de estas series presenta un límite que se conoce como límite de la serie discreta caracterizado por una longitud de onda o frecuencia, a partir de la cual se obtiene un continuo. En la Tabla 1 se muestran las transiciones observadas en la región del visible y el ultravioleta cercano (UVA,  $380 > \lambda > 320$ ) para el átomo de H.

**Tabla 1.2:** Posición de las líneas correspondientes al espectro del H en la región visible-UVA

n	3	4	5	6	7	8	9	$\infty$
Nombre	H- $\alpha$	H- $\beta$	H- $\gamma$	H- $\delta$	H- $\epsilon$	H- $\zeta$	H- $\eta$	---
$\lambda$ /nm	656.3	486.1	434.1	410.2	397.0	388.9	383.5	364.6
Color	Rojo	Azul	Violeta	Violeta	Violeta	Violeta	Ultravioleta	Ultravioleta

Un registro típico se observa en la Fig. 1.8.



**Fig. 1.8:** Posición de las líneas correspondientes al espectro del H en la región visible-UVA

Johann J. Balmer (1825-1898) estableció una ecuación que lleva su nombre para explicar la posición de las líneas del espectro visible del hidrógeno atómico (1885).

La ecuación de Balmer tiene la forma

$$\lambda = \frac{n_1^2}{n_1^2 - 4} \cdot G \quad \text{con } n_1 = 3, 4, 5, \dots, \infty \quad \text{y} \quad G = \lim_{n_1 \rightarrow \infty} \lambda = 364,6 \text{ nm}$$

A la inversa de la longitud de onda se le denomina número de onda  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

Luego, en términos de número de onda

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n_1^2} \right) \frac{4}{G}$$

Johanes R. Rydberg (1854-1919) amplió esta ecuación a otras transiciones presentes en el átomo de H, dando lugar a la conocida ecuación y a la introducción de una constante  $R_H$ , ambas designadas bajo su nombre. Esta ecuación (1888) toma la forma

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) R_H \quad \text{con } n_1 > n_2 \quad \text{y} \quad R_H = 10973731534 \text{ m}^{-1} = 13,595 \text{ eV} \quad \text{Ec. 1.30}$$

Las series que se observan en el átomo de H llevan los nombres de los investigadores que las analizaron y son las que se muestran en la Tabla 1.3

**Tabla 1.3:** Series del espectro del átomo de H

Nombre de la serie	n2	Región del espectro	n1
Lyman	1	$\lambda < 125 \text{ nm}$	2
Balmer	2	$\lambda < 656 \text{ nm}$	3
Paschen	3	$\lambda < 1875 \text{ nm}$	4
Brackett	4	$\lambda < 4052 \text{ nm}$ (4,05 $\mu\text{m}$ )	5
Pfund	5	$\lambda < 7500 \text{ nm}$ (7,50 $\mu\text{m}$ )	6
Humphrey	6	$\lambda < 12370 \text{ nm}$	7

A continuación se listan distintas transiciones observadas en el espectro del átomo de H.

- Serie de Liman: se observa en el ultravioleta lejano (UVV).

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	∞
λ/nm	121.6	102.5	97.2	94.9	93.7	93.0	92.6	92.3	92.1	91.9	91.15

- Serie de Paschen se observan en el infrarrojo y son:

n	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	∞
λ/nm	1874.5	1281.4	1093.5	1004.6	954.3	922.6	901.2	886.0	874.8	866.2	820.1

- Serie de Brackett, que se observa en la región del infrarrojo.

n	5	6	7	8	9	∞
λ/nm	4052.5	2625.9	2166.1	1945.1	1818.1	1458.0

- Serie de Pfund, que se observa en la región de  $\lambda < 7500$  nm

n	6	7	8	9	10	∞
λ/nm	7476	4664	3749	3304	3046	2279

- Serie de Humphreys

Corresponde a transiciones con  $n > 6$  y se observa en la región comprendida entre  $12368 < \lambda < 3290$  nm.

n	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	∞
λ/nm	12368	7503	5905	5129	4673	4374	4171	4021	3908	3819	3749	3281.4

Esta serie fue medida en 1953 y es la última que lleva nombre de su descubridor.

## Principio de Correspondencia de Rydberg-Ritz

En 1908, Walter Ritz propuso un análisis sencillo de las transiciones atómicas observadas en el átomo de H como a cualquier otro tipo de átomo, generalizando el análisis de Rydberg. Este principio establece que cualquier transición de un espectro atómico puede explicarse como una suma o resta de frecuencias sencillas o términos de la forma  $T(n) = R_H/n^2$ . Así, dos términos  $T(n_1)$  y  $T(n_2)$  permiten expresar una transición de la siguiente manera:

$$\bar{\nu} = T(n_2) - T(n_1) = \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) R_H \quad \text{con } n_1 > n_2 \quad \text{Ec. 1. 31}$$

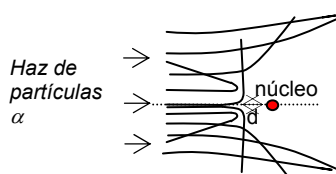
Para la serie de Balmer, la diferencia entre los términos  $T(3)$  y  $T(2)$  tiene asociada la transición  $1522301,72 \text{ cm}^{-1}$  que equivale a  $656,9 \text{ nm}$ .

## Modelo de Bohr del átomo de hidrógeno

Niels Bohr (1885-1962) fue un físico danés que aplicó con éxito las hipótesis de Planck para describir la estructura electrónica del átomo de hidrógeno.

Los experimentos realizados por Rutherford durante 1909-1911 sentaron las bases para el desarrollo de un modelo similar a un sistema solar para la **estructura** de los átomos.

En efecto, Ernest Rutherford (1871-1937), quien fuera un físico experimental muy cuidadoso, estudió la difusión de partículas alfa a través hojas de oro, observando que algunas partículas alfa "rebotaban" como si hubiesen colisionado contra un cuerpo duro. Este comportamiento le condujo a la idea de un núcleo de dimensiones del orden de  $10$  femtometros en el que estaba concentrada toda la carga nuclear, comparada con las dimensiones del átomo ( $100 \text{ pm}$ ).



**Fig. 1.9:** Representación de la dispersión de un haz de partículas  $\alpha$  por un núcleo de átomos de oro. La distancia de máximo acercamiento ( $d$ ) de estas partículas permite determinar el tamaño del núcleo atómico.

Las dimensiones del núcleo según Rutherford pueden estimarse a partir de la máxima distancia de acercamiento que experimentan las partículas alfa (Ver Fig. 1.9).

La propuesta de Rutherford fue un avance importante en la comprensión de la estructura atómica, superadora a la del modelo de J.J. Thomson (1906) que asimilaba al átomo como un “*budín de pasas*”, donde las cargas negativas estaban distribuidas en una esfera de cargas positivas. La propuesta de Rutherford se acercaba al modelo planetario propuesto por Hantaro Nagaoka (1904) en Japón (desechado posteriormente por el mismo investigador). Con anterioridad, en 1903, Phillip von Lenard (1862-1947) observó que los rayos catódicos atravesaban placas de mica sin desviarse. En 1905 fue laureado con el premio Nobel de Física por sus contribuciones al conocimiento de los rayos catódicos. Este hecho experimental le llevó a von Lenard suponer que los átomos presentes en el material debían ser prácticamente vacíos.

Sin embargo el modelo de Rutherford no era consistente desde el punto de vista del electromagnetismo de Maxwell. Toda carga positiva acelerada en un campo eléctrico debe emitir radiación electromagnética. En consecuencia, un electrón que describa una trayectoria curva en el campo generado por el núcleo debe perder energía en un tiempo menor a los 10 picosegundo ( $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$ ) proceso que compite contra la estabilidad observada para los átomos. Este problema no fue resuelto por Rutherford, aunque era conciente de la dificultad intrínseca del modelo.

Para la misma época en la que Rutherford planteaba el símil de un sistema solar para describir la estructura de un átomo compatible con sus experimentos, en su laboratorio se incorpora Niels Bohr (1885-1962) como estudiante de posdoctorado. En su clásico trabajo “On the Constitution of Atoms and Molecules”, Philosophical Magazine, Series 6, Volumen 26, Julio 1913, p. 1-25, sentó las bases de la estructura atómica moderna, basada en la aplicación de las hipótesis de Planck al problema de la estabilidad de las órbitas de los electrones en el modelo de Rutherford. En este trabajo, N. Bohr expresa las siguientes ideas:

*In order to explain the results of experiments on scattering of  $\alpha$  rays by matter Prof. Rutherford has given a theory of the structure of atoms. According to this theory, the atoms consist of a positively charged nucleus surrounded by a system of electrons kept together by attractive forces from the nucleus; the total negative charge of the electrons is equal to the positive charge of the nucleus. Further, the nucleus is assumed to be the seat of the essential part of the mass of the atom, and to have linear dimensions exceedingly small compared with the linear dimensions of the whole atom. The number of electrons in an atom is deduced to be approximately equal to half the atomic weight. Great interest is to be attributed to this atom-model; for, as Rutherford has shown, the assumption of the existence of nuclei, as those in question, seems to be necessary in order to account for the results of the experiments on large angle scattering of the  $\alpha$  rays. In an attempt to explain some of the properties of matter on the basis of this atom-model we meet however, with difficulties of a serious nature arising from the apparent instability of the system of electrons: difficulties purposely avoided in atom-models previously considered, for instance, in the one proposed by Sir J. J. Thomson. According to the theory of the latter the atom consists of a sphere of uniform positive electrification, inside which the electrons move in circular orbits. The principal difference between the atom-models proposed by Thomson and Rutherford consists in the circumstance the forces acting on the electrons in the atom-model of Thomson allow of certain configurations and motions of the electrons for which the system is in a stable equilibrium; such configurations, however, apparently do not exist for the second atom-model. The nature of the difference in question will perhaps be most clearly seen by noticing that among the quantities characterizing the first atom a quantity appears - the radius of the positive sphere - of dimensions of a length and of the same order of magnitude as the linear extension of the atom, while such a length does not appear among the quantities characterizing the second atom, viz. the charges and masses of the electrons and the positive nucleus; nor can it be determined solely by help of the latter quantities. The way of considering a problem of this kind has, however, undergone essential alterations in recent years owing to the development of the theory of the energy radiation, and the direct affirmation of the new assumptions introduced in this theory, found by experiments on very different phenomena such as specific heats, photoelectric effect, Röntgen &c. The result of the discussion of these questions seems to be a general acknowledgment of the inadequacy of the classical electrodynamics in describing the behaviour of systems of atomic size.\*\* Whatever the alteration in the laws of motion of the electrons may be, it seems necessary to introduce in the laws in question a quantity foreign to the classical electrodynamics, i. e. Planck's constant, or as it often is called the elementary quantum of action. By the introduction of this quantity the question of the stable configuration of the electrons in the atoms is essentially changed as this constant is of such dimensions and magnitude that it, together with the mass and charge of the particles, can determine a length of the order of magnitude required. This paper is an attempt to show that the application of the above ideas to Rutherford's atom-model affords a basis for a theory of the constitution of atoms. It will further be shown that from this theory we are led to a theory of the constitution of molecules. In the present first part of the paper the mechanism of the binding of electrons by a positive nucleus is discussed in relation to Planck's theory. It will be shown that it is possible from the point of view taken to account in a simple way for the law of the line spectrum of hydrogen. Further, reasons are given for a principal hypothesis on which the considerations contained in the following parts are based. I wish here to express my thanks to Prof. Rutherford his kind and encouraging interest in this work.*

## Desarrollo del modelo

Las hipótesis centrales del modelo son las siguientes:

- 1.- Existe un conjunto bien definidos de órbitas circulares (discretas)
- 2.- La radiación emitida o absorbida por transiciones entre órbitas permitidas está dada por el producto de la constante de Planck ( $h$ ) y la frecuencia  $\nu$ , es decir,  $h \cdot \nu$ ,
- 3.- El momento angular orbital es un múltiplo entero de  $h/2 \cdot \pi$  (en otros términos,  $n \cdot h/2\pi$ , con  $n=1, 2, \dots$ )
- 4.- La frecuencia  $\nu$  de la radiación absorbida entre los estados  $m$  y  $n$  con energías  $E_m$  y  $E_n$  respectivamente cumple con la condición  $E_m - E_n = h \cdot \nu \rightarrow m$ .

Además, Borh supone inicialmente que el núcleo es lo suficientemente masivo como para que el centro de masas del sistema electrón-núcleo esté, en una primera aproximación, ubicado sobre aquel. Empleando consideraciones de la física clásica, si  $m$  es la masa del electrón,  $Z$  la carga nuclear,  $e_0$  la carga elemental del electrón,  $v$  es la velocidad angular del electrón y  $r$  la distancia entre el núcleo y la trayectoria circular estable del electrón, debe verificarse que para un movimiento circular,

$$r = \frac{Z e_0}{4\pi\epsilon_0 m v^2}$$

Estas relaciones permiten obtener el radio de la trayectoria circular  $\frac{m \cdot v^2}{r} = \frac{Z e_0}{4\pi\epsilon_0 r^2}$

Introduciendo el tercer postulado  $m \cdot v \cdot r = n \frac{h}{2\pi} = n \hbar$ , donde  $n=1,2,3,\dots$  es el número cuántico principal.

Con esta condición en el impulso angular, el radio de la trayectoria, será  $r = n^2 \frac{h^2 \epsilon_0}{2\pi Z e_0 m}$

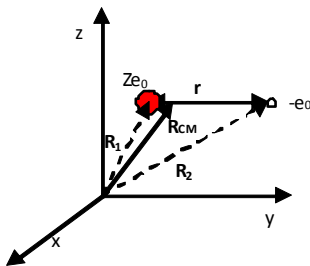
Introduciendo los valores experimentales para la masa del electrón y la constante de Planck,

$$r = \frac{n^2}{Z} 0,52917725 \times 10^{-10} \text{ metros} = \frac{n^2}{Z} 0,52917725 \text{ \AA}$$

Este resultado era compatible con los resultados experimentales de la época. Sin embargo, en un análisis más detallado debe introducirse la masa reducida  $\mu$  para lo que debe recurrirse al procedimiento de separación de movimientos.

Para entender las bases del procedimiento, consideremos la Figure 10. La energía cinética total  $T_{total}$  del sistema esquematizado en la Fig. 10 se escribe

$$T_{total} = \frac{1}{2} M \left( \frac{dR_1}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m \left( \frac{dR_2}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} (M + m) \left( \frac{dR_{CM}}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \mu \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 \quad \text{con} \quad \mu = \frac{m \cdot M}{M + m}$$



**Fig. 1.10:** Representación del par electrón-núcleo con indicación de las coordenadas del centro de masas RCM, las coordenadas del núcleo y del electrón, todas vistas desde el sistema de coordenadas de laboratorio como origen. La separación de movimientos permite analizar el movimiento del átomo de masa  $(m+M)$  como un todo y los relativos al centro de masas de una partícula de masa  $\mu$ , o masa reducida.

El término  $\frac{1}{2} (M + m) \left( \frac{dR_{CM}}{dt} \right)^2$  describe la energía cinética del átomo libre de campos externos.

La energía  $E$  del sistema electrón-núcleo de un átomo, vista desde su centro de masas, es la suma de la energía cinética de una partícula equivalente de masa reducida  $\mu$ , y del potencial de interacción electrón-núcleo definido por la ley de Coulomb ( $V$ ).

$$T = \frac{1}{2} \mu \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \mu v^2 \quad \text{y} \quad V = -\frac{Z e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Así,  $E = T + V$ . El teorema del Virial, para el caso de un potencial del tipo de Coulomb, establece que la energía cinética promedio será  $T = -V/2$ . En consecuencia, la energía total del átomo será (Ec. 1.32).

$$E = -\frac{Z e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{Ec. 1.32}$$

En ausencia de campos externos, esta energía es independiente de la velocidad y la posición del átomo como un todo. La energía del átomo puede escribirse en términos de los momentos ( $p=m \cdot v$ ). A esta forma de expresar la energía total la llamaremos la función de Hamilton  $H$  del sistema. De esta manera  $H = T+V$ , donde  $T$  se expresa en términos de los momentos de las partículas que componen el sistema y  $V$  es el campo al que se encuentran sometidas.

Para el átomo de H, después de separar los movimientos y escribir  $E_{total} = H = \frac{1}{2M} P_{CM}^2 + \frac{1}{2\mu} p^2 + V$



La función de hamilton H (o hamiltoniano) se expresa como suma del hamiltoniano del átomo libre (en ausencia de campos externos) (HCM) y el hamiltoniano Hint que describe los movimientos internos del sistema electrón-núcleo. De esta manera

$$H = H_{CM} + H_{int} \quad \text{donde} \quad H_{CM} = \frac{1}{2M} P_{CM}^2 \quad \text{y} \quad H_{int} = \frac{1}{2\mu} p^2 + V \quad \text{Ec. 1.33}$$

Con estas consideraciones, es necesario corregir la expresión del radio de la trayectoria introduciendo la masa reducida. En consecuencia

$$r = n^2 \frac{h^2 \epsilon_0}{2\pi Z e_0 \mu} \quad \text{Ec. 1.34}$$

Introduciendo la Ec. 1.34 en la Ec. 1.32 se obtiene la expresión de la energía total del sistema electrón-núcleo en el n-ésimo nivel.

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e_0^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{Ec. 1.35}$$

La constante de Rydberg, con Z=1, en términos del modelo se expresa como

$$R_H = \frac{\mu e_0^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 1,0973731534 \times 10^7 \text{ metros}^{-1} \quad \text{Ec. 1.36}$$

La hipótesis de Bohr sobre las órbitas estacionarias fue confirmada en los experimentos realizados por G. Hertz y J. Frank en Alemania en 1914.

### Átomos hidrogenoides

El modelo de Bohr puede aplicarse a sistemas que constan de un núcleo de carga Z y un electrón. Este es el caso del átomo de deuterio (D), tritio, los iones He+, Li+2, Be+3, etc.

**Problema 1.5:** Evaluar las masas reducidas del átomo de deuterio y del ión Li+ y las energías correspondientes al primer estado de estos sistemas atómicos.

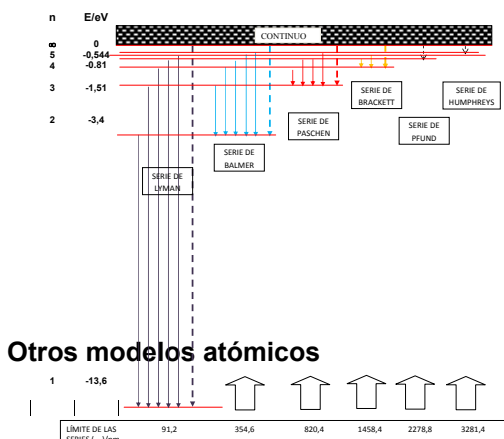
**Problema 1.6:** Calcular las transiciones electrónicas entre los estados 1→2 de los átomos e iones siguientes: deuterio, tritio, los iones He+, Li+ y Be+2.

**Problema 1.7:** Calcular potenciales de ionización de los átomos e iones siguientes: deuterio, tritio, los iones He+, Li+ y Be+2.

### Diagramas de Grotrian

Estos diagramas se emplean para describir los estados electrónicos de átomos e iones atómicos y las transiciones asociadas entre los niveles y estados involucrados (La diferencia entre niveles y estados se discutirá más adelante). Los mismos son adecuados en estudios astrofísicos y fueron propuestos por el astrofísico alemán Walter Grotrian (1890-1954).

En Fig. 1.11 se presentan las transiciones observadas en el espectro atómico del átomo de H. A la derecha las energías se expresan en eV, mientras que a la izquierda en número de onda. La serie de Balmer es la que se observa en la región visible del espectro electromagnético (las intensidades relativas se indican con un ancho relativo de las transiciones).



**Fig. 1.11:** Diagrama de energía de los estados electrónicos del átomo de H, con indicación de las series de transiciones observadas. La serie de Balmer corresponde las transiciones desde n>2 hasta n=2 y son las que se observan en el visible-UVA. En este diagrama se indican los límites de las series expresadas en nm. A la izquierda del diagrama se mencionan los números cuánticos de los niveles hasta n=5 y las energías de esos estados. El potencial de ionización, que corresponde a la energía para retirar un electrón desde n=1 hasta el n→∞ es igual a 13,6 eV que corresponde a una radiación cuya longitud de onda es igual a 91,2 nm. Toda energía superior a 13,6 eV que se entregue al sistema da origen al átomo ionizado y el exceso de energía del electrón se manifiesta como una emisión no cuantizada que da origen al continuo en el espectro atómico observado.

El modelo de Bohr no puede ser extendido a átomos con más de un electrón. Otras transiciones son observadas que no pueden ser explicadas de manera sencilla con las hipótesis del modelo. Estas inconsistencias fueron tratadas proponiendo otras trayectorias y ampliando el número de requisitos para describir la estabilidad de trayectorias no circulares.

El estudio detallado de los espectros atómicos llevó a introducir condiciones de cuantización sobre el momento angular para explicar la estructura fina de los espectros y el efecto de campos magnéticos y/o eléctricos sobre las transiciones electrónicas. Además del número cuántico  $n$  (que llamaremos principal, por estar fuertemente asociado con la energía de los estados), se propusieron números cuánticos secundarios, a saber el número cuántico azimutal ( $k$ , que contiene información sobre el momento angular del átomo) y el asociado con la orientación espacial del plano de la órbita respecto a un campo externo ( $m$ , magnético o eléctrico).

La introducción de órbitas elípticas no ofreció un cuadro detallado y compatible con la información creciente originada en la espectroscopia atómica.

Además, no todas las transiciones posibles entre niveles eran observables, lo que llevó a generar un conjunto de restricciones empíricas que se conocen como reglas de selección, sobre la base de las cuales se podía sistematizar el estudio de las transiciones espectrales, a la vez que ofrecían una descripción más compleja de la estructura atómica, aún de átomos sencillos.

Además, ciertas transiciones presentaban una estructura fina que no podía ser descrita con el conjunto de los números  $n$ ,  $k$  y  $m$ . En 1925, G. Uhlenbeck y S. Goudsmit observaron que ciertas transiciones sólo requerían introducir un cuarto número fraccionario al que se le denominó espín del electrón y, que con los conocimientos empíricos de la época, se lo asoció con la rotación intrínseca del electrón. Este número se indica con la letra  $s$ , y su valor es  $\frac{1}{2}$ . Esta imagen, a pesar de ser inapropiada, ha permanecido en la formación de las ciencias naturales.

En consecuencia, a partir de este descubrimiento, la descripción del momento angular del átomo se vuelve más compleja, y se hizo necesario introducir el momento angular total  $J$  del átomo.

En consecuencia, el momento angular se puede describir como la suma vectorial del momento angular orbital y de espín. Este nuevo número cuántico posee la gran ventaja de permitir la sistematización en el análisis de los espectros atómicos, tal como se discutirá más adelante.

La interpretación de estas consideraciones empíricas está más allá del modelo de Bohr.

### Postulado de De Broglie: Modelo ondulatorio de la materia

Louis de Broglie (1892-1987) basándose en el comportamiento onda-partícula de la radiación electromagnética extendió este sistema a partículas atómicas.

Su hipótesis central, contenida en su trabajo de tesis presentado en 1924, asocia a cada partícula con un momento  $p$  una longitud de onda  $\lambda$  que se expresa como  $\lambda = h/p$ .

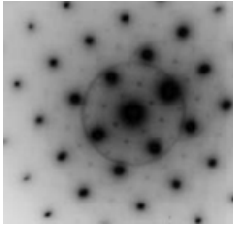
La analogía puede obtenerse a partir de las siguientes consideraciones. La energía de un fotón de frecuencia  $\nu$ , de acuerdo a Einstein, vale  $h\nu = mc^2$ . Luego,

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \frac{hc}{\lambda} = \frac{mc^2}{\lambda} \Rightarrow \frac{h}{mc} = \lambda \quad \text{Ec. 1.37}$$

Donde  $mc = p$ . Este postulado fue verificado en 1927 en el clásico experimento de Davisson-Germer de difracción de electrones en cristales de níquel metálico. El principio es equivalente al empleado en la resolución de la estructura cristalina por rayos X. La red cristalina se considera una red de difracción tridimensional, y el espaciamiento entre los átomos que difractan es del orden de la longitud de onda los rayos X, entonces se deben observar patrones de difracción similares a los se observan en redes de difracción en experimentos de óptica física.

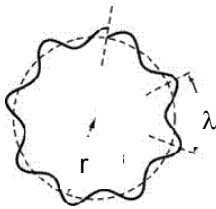
Si los electrones o cualquier partícula adecuada cumplen con el postulado de De Broglie, entonces debieran presentar patrones de difracción similares a los observados en cristales bajo irradiación con rayos X. Aunque esta idea había sido propuesta en Alemania en 1925, fueron los físicos norteamericanos C.J. Davisson (1881-1958) y L.H. Germer (1886-1971) quienes observaron por primera vez los patrones de interferencia resultantes de la difracción de un haz de electrones por un monocristal de níquel. Este trabajo fue publicado como una carta al editor de la prestigiosa revista Nature (119, 558-560; 1927). Los diagramas de difracción obtenidos con electrones acelerados bajo una diferencia de potencial son equivalentes a los observados con rayos X. Los patrones de difracción cumplen con la condición de Bragg ( $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ ), siendo  $d$  el espaciamiento entre planos cristalinos,  $\lambda$  la longitud de onda asociada a los electrones y  $\theta$  el ángulo de difracción.

En el mismo año, G.P. Thomson realizó experimentos similares empleando muestras policristalinas, obteniendo el mismo tipo de resultados. Un ejemplo del patrón de difracción se muestra en la Fig. 1.12,



**Fig. 1.12:** Difracción de electrones, que generan un patrón similar a la de la radiación X. Estos experimentos y otros similares de la misma época fueron una verificación muy fuerte de la hipótesis de De Broglie, y en consecuencia del carácter partícula-onda de la materia a niveles atómicos o subatómicos

Si se considera que en un átomo sólo son posibles condiciones de interferencia constructiva, deberá cumplirse que en el átomo de H, si  $r$  es el radio de una órbita estable, entonces la condición de interferencia no destructiva es  $2\pi \cdot r = n \cdot \lambda$ . Esta condición implica que las órbitas estables son aquellas donde el movimiento del electrón no sufre interferencia destructiva. En la Fig. 1.13 se esquematiza la situación para órbitas que no cumplen con la condición indicada previamente y por lo tanto, la interferencia destructiva desestabiliza al electrón.



**Fig. 1.13:** Interferencia destructiva de las ondas previstas por la hipótesis de De Broglie.

## Introducción fenomenológica a la ecuación de Schrödinger

Erwin Schrödinger (Austria 1887-1961), propuso en 1926 la ecuación que lleva su nombre y que se constituye en la puerta de entrada a la explicación de los fenómenos cuánticos. Su trabajo fundamental se publicó en *The Physical Review, 2nd Serie, 28 1049-1070 (1926)*. El enfoque teórico del problema se sustenta en el trabajo de De Broglie y que en consecuencia las partículas deben considerarse en su naturaleza ondulatoria para describir el comportamiento de los sistemas atómicos. Además, el tratamiento se apoya en la mecánica desarrollada por William R. Hamilton (1805-1865) durante el siglo XIX.

### Un breve repaso de la ecuación de una onda clásica

La ecuación de una onda o propagación ondulatoria en la dirección  $x$  del espacio, cuya amplitud  $w(x,t)$  en el punto  $x$  al instante  $t$ , está dada por una ecuación equivalente a la Ec. 6, donde se reemplaza  $\Phi$  por  $w(x,t)$ ,

$$\frac{d^2 w}{dt^2} = \frac{1}{c^2} \frac{d^2 w}{dx^2} \quad \text{con } c = \text{velocidad de la luz}$$

En condiciones de estado estacionario, es posible separar la contribución espacial de la temporal. Para ello conviene introducir la siguiente separación de variables:

$$w(x,t) = f(x) \cdot g(t)$$

La introducción de esta condición en la ecuación de la onda genera un par de expresiones, una que describe la variación de la amplitud en un punto  $x$  como función del tiempo y otra que describe la variación espacial de la misma en un instante dado.

$$\frac{d^2 w}{dx^2} = g(t) \frac{d^2 f}{dx^2} \quad \text{y} \quad \frac{d^2 w}{dt^2} = f(x) \frac{d^2 g}{dt^2}$$

Con estas expresiones, es posible separar las variables de la siguiente manera

$$\frac{1}{f} \frac{d^2 f}{dx^2} = \frac{1}{c^2 g} \frac{d^2 g}{dt^2}$$

En condiciones estacionarias, las soluciones de  $g(t)$  corresponden a un movimiento oscilatorio, similar a las que describen las ondas de sonido en un tubo de órgano, esto es,  $g(t) = A \cdot \text{sen} 2\pi \nu t$ . Derivando dos veces en el tiempo, se obtiene

$$\frac{d^2 g}{dt^2} = -4\pi^2 \nu^2 A \text{sen} 2\pi \nu t = -4\pi^2 \nu^2 g(t)$$

Reemplazando y recordando que  $v \cdot \lambda = c$ , se obtiene la ecuación de la onda para movimientos oscilatorios estacionarios.

$$\frac{1}{f} \frac{d^2 f}{dx^2} = -4\pi^2 \left(\frac{v}{c}\right)^2 = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \quad \text{Ec. 1.38}$$

Esta ecuación tiene solución para valores definidos de longitudes de onda, todas múltiplos enteros de  $\frac{1}{2}\lambda$ , a saber  $n(\frac{1}{2}\lambda)$ . *Toda otra condición conduce a interferencia destructiva.*

Si el movimiento tiene lugar en las tres direcciones del espacio, se debe cumplir

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{d^2 f}{dy^2} + \frac{d^2 f}{dz^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f \quad \text{con } f(x, y, z)$$

Introduciendo el laplaciano  $\nabla^2$ , la ecuación adopta una forma más compacta.

$$\nabla^2 f = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f \quad \text{con } \nabla^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \quad \text{Ec. 1.39}$$

Esta ecuación, como las correspondientes a una dirección, tiene solución para ciertos valores de longitudes de onda.

### Principio de superposición

La ecuación de la onda satisface el principio de superposición, cuya utilidad es muy importante en la descripción de los sistemas atómicos y moleculares. Esta es una propiedad de las ecuaciones lineales de este tipo. Consideremos que se tienen dos funciones,  $F(x,t)$  y  $G(x,t)$  que satisfacen la ecuación de la onda, esto es

$$\frac{d^2 F}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} F \quad \text{y} \quad \frac{d^2 G}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} G$$

Consideremos la función  $\zeta = F + G$ . Esta ecuación describe una superposición de ondas cuyas amplitudes corresponden al tiempo  $t$  y en la posición  $x$ . Esta suma satisface la misma ecuación de onda que las funciones por separado.

$$\frac{d^2 (F + G)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} (F + G) = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} F - \frac{4\pi^2}{\lambda^2} G = \frac{d^2 F}{dx^2} + \frac{d^2 G}{dx^2} \quad \text{Ec. 1.40}$$

Supongamos que  $F = \text{sen}(ax + v \cdot t)$  que corresponde a una oscilación que se desplaza hacia la izquierda y  $G = \text{sen}(ax - v \cdot t)$  hacia la derecha. Ambas funciones satisfacen la ecuación de la onda. La suma  $\zeta = F + G$  puede evaluarse recordando las propiedades de la función seno. De esta forma,  $F + G = 2 \cdot \text{sen}(ax) \cdot \text{cos}(v \cdot t)$  que también satisface la misma ecuación. Esta solución corresponde a una onda estacionaria.

### Introducción de la hipótesis de De Broglie. Ecuación de Schrödinger

Si se introduce la hipótesis de De Broglie,  $\lambda \cdot p = h$  se obtiene,

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{d^2 f}{dy^2} + \frac{d^2 f}{dz^2} = -\frac{4\pi^2}{h^2} p^2 \cdot f$$

Si  $E = T + V$  es la energía total del sistema de masa  $m$ , y recordando que,  $T = \frac{1}{2m} p^2 = E - V$

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{d^2 f}{dy^2} + \frac{d^2 f}{dz^2} = \nabla^2 f = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \cdot f$$

Reordenando

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 f - (E - V) \cdot f = 0$$

Esta ecuación es matemáticamente equivalente a la conocida ecuación de Schrödinger. Como toda ecuación matemática de este tipo se caracteriza por las siguientes condiciones básicas,

- Admitir soluciones compatibles con  $\lambda$
- Estas soluciones describen los estados estacionarios del sistema

*La introducción del postulado de De Broglie cambia sustancialmente el sentido físico de la función  $f(x, y, z)$ , que deja de poseer el significado clásico.*

Por tradición, la ecuación se escribe empleando la nomenclatura siguiente

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \Psi - (E - V) \cdot \Psi = 0 \quad \text{Ec. 1.41}$$

La función  $\Psi$  recibe el nombre de “**función de onda**”. Reordenando los términos en esta expresión, se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi \quad \Rightarrow \quad \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + V\right)\Psi = E\Psi \quad \text{Ec. 1.42}$$

Esta ecuación es la expresión básica para describir estados estacionarios (que no tienen dependencia explícita en el tiempo), y constituye la base para el estudio de átomos y moléculas en el campo de la mecánica cuántica, la espectroscopía molecular y en el análisis de los procesos cinéticos a nivel molecular entre otros.

*Las soluciones de la Ec. 1.42 pueden ser imaginarias, razón por la cual la función de onda carece del sentido clásico de la función  $f$  en la Ec. 1.38.*

### Concepto de operador

Un operador es una entidad matemática que al ser aplicado sobre una función la cambia en otra de acuerdo con una regla.

Ejemplos de operadores son, por ejemplo,  $\frac{d}{dx}$ ;  $\frac{d^2}{dx^2}$ ;  $\nabla$ ;  $\nabla^2$ ;  $\int$ ; etc

Estamos interesados en una clase de operadores que al actuar sobre un espacio de funciones da como resultado una función de ese mismo espacio pero multiplicado por una constante. Así, si  $\hat{A}$  es un operador que posee esta propiedad cuando actúa sobre una función  $f$ , entonces,  $\hat{A}f = a \cdot f$ .

Este tipo de ecuación se llama de *autovalores*. La función  $f$  se denomina *autofunción* del operador  $\hat{A}$  y la constante  $a$  se conoce como el *autovalor* de dicho operador. Estaremos interesados en este tipo de operadores.

Algunas de las propiedades de los operadores son las siguientes:

- La suma de dos operadores  $\hat{A}$  y  $\hat{C}$  es conmutativa. En efecto, sea el operador  $\hat{O} = \hat{A} + \hat{C}$  actuando sobre la autofunción  $\Psi$ . Entonces  $\hat{O}\Psi = (\hat{A} + \hat{C})\Psi = (\hat{C} + \hat{A})\Psi$ .
- La multiplicación de dos operadores no siempre es conmutativa en cuyo caso  $(\hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{A})\Psi \neq 0$ . Esta propiedad será muy importante para establecer un principio fundamental de la naturaleza a nivel atómico y molecular.

Si estos operadores conmutan, se debe verificar  $(\hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{A})\Psi = 0$ . La conmutación del producto de operadores tiene implicancias profundas en el estudio de los sistemas atómicos y moleculares. *Cuando dos operadores conmutan, entonces los autovalores asociados pueden evaluarse simultáneamente. En otras palabras, no tiene importancia el orden en que se aplican.*

*Cuando no conmutan, entonces la aplicación que resulta de la aplicación del primero no es autofunción del segundo operador y viceversa. Entonces los autovalores no pueden evaluarse en forma simultánea.*

Si la función  $F$  se expresa como una combinación lineal de dos funciones  $g_1$  y  $g_2$ , de la forma  $F = c_1 \cdot g_1 + c_2 \cdot g_2$ , se dirá que el operador  $\hat{A}$  es lineal si se verifica que  $\hat{A} \cdot F = c_1 \cdot (\hat{A}g_1) + c_2 \cdot (\hat{A}g_2)$

Los operadores que se estudiarán en los distintos capítulos serán lineales.

**Problema 1.8:** Analizar si la función  $\sin mx$  es autofunción de los siguientes operadores (a)  $d/dx$  (b)  $d^2/dx^2$

**Problema 1.9:** Ídem, evaluar si la función  $F = \sin x + \cos x$  es autofunción de los operadores previamente mencionados.

**Problema 1.10:** Analizar si la función  $F = \sin x \cdot \cos x$  es autofunción de los operadores previos.

**Problema 1.11:** Analizar las propiedades de linealidad del operador  $d/dx$  sobre la combinación lineal descripta por función  $F = c_1 \cdot \exp(f) + c_2 \cdot \exp(g)$ .

# CAPÍTULO 2

## Operadores de la mecánica cuántica

### El operador de Hamilton o hamiltoniano. Los operadores energía cinética y energía potencial en la mecánica cuántica

La ecuación de Schrödinger (Ec. 1.41) permite introducir el operador de Hamilton, también llamado el hamiltoniano del sistema. En efecto, se define al operador de Hamilton a la siguiente expresión

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \quad \text{Ec. 2.1}$$

De esta manera, la ecuación de Schrödinger para estados estacionarios se expresa en forma condensada como.

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad \text{Ec. 2.2}$$

Como el término (E-V) es la energía cinética del sistema, entonces por analogía puede definirse el operador energía cinética a partir de la Ec.37.

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \quad \text{Ec. 2.3}$$

Con esta definición, el operador de Hamilton se puede escribir  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T} + V$

El autovalor del operador de Hamilton es la energía total del sistema. *El operador energía potencial mantiene la forma de la función potencial clásica.* La expresión del operador energía cinética permite adelantar que es posible establecer analogías entre una magnitud física clásica (la energía cinética T) y el operador asociado en el lenguaje de la mecánica cuántica.

En general, a toda variable dinámica de la mecánica clásica se le puede asignar un operador, que al actuar sobre la función de onda devuelve la magnitud correspondiente a dicha variable dinámica. En la Tabla 4 se listan las variables dinámicas u observable de la mecánica clásica y los operadores asociados en la mecánica cuántica. Estas equivalencias se pueden encontrar trabajando en el límite de la mecánica clásica y de la mecánica cuántica.

**Tabla 2.1:** Variables dinámicas clásicas y los operadores asociados en el lenguaje de la mecánica cuántica.

Variable dinámica clásica	Símbolo	Operador	Símbolo
Energía cinética $\frac{1}{2} m.v^2$	T	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2$	$\hat{T}$
Posición x,y,z - r,θ,φ		x,y,z - r,θ,φ	---
Energía potencial	V	V	V
Hamiltoniano (H=T+V)	H	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V$	$\hat{H}$

### El operador momento

Para encontrar las expresiones de los operadores asociados con las componentes del vector momento lineal y momento angular debemos trabajar a partir de las correspondientes ecuaciones de la energía cinética en términos de estos momentos. El momento angular estará asociado con el movimiento de rotación de las partículas en estudio. Comenzaremos con el momento lineal.

Clásicamente, si  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  son las componentes del momento lineal, la expresión de la energía cinética de una partícula de masa  $m$  es la siguiente

$$T = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2m} p_y^2 + \frac{1}{2m} p_z^2$$

En el lenguaje de los operadores,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \frac{1}{2m} \hat{p}_x \times \hat{p}_x + \frac{1}{2m} \hat{p}_y \times \hat{p}_y + \frac{1}{2m} \hat{p}_z \times \hat{p}_z$$

La comparación término a término permite establecer las siguientes relaciones para estos operadores,

$$\hat{p}_x \times \hat{p}_x = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad ; \quad \hat{p}_y \times \hat{p}_y = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \quad ; \quad \hat{p}_z \times \hat{p}_z = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Recordando que  $\sqrt{-1}=i$ , de estas igualdades se obtienen las expresiones correspondientes para los operadores momento

$$\hat{p}_x = -i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \quad ; \quad \hat{p}_y = -i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \quad ; \quad \hat{p}_z = -i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z}$$

La expresión de los operadores son las indicadas en la Ec. 39

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \quad ; \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} \quad ; \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} \quad \text{Ec. 2.4}$$

### Algunas propiedades de los operadores asociados con las variables dinámicas

En mecánica clásica, no constituye ninguna restricción el conocimiento simultáneo del momento de una partícula y su posición, así como la evolución en el tiempo de un sistema a partir del conocimiento de las condiciones iniciales en  $t=0$ .

Sin embargo, el lenguaje de operadores establece algunas restricciones que están asociadas con la conmutatividad o falta de ella entre dos operadores cualesquiera.

Consideremos dos operadores  $\hat{A}$  y  $\hat{C}$  actuando sobre un espacio de funciones  $F$ , y cuyos autovalores son  $a$  y  $c$  respectivamente, esto es,  $\hat{A} \cdot F = a \cdot F$  y  $\hat{C} \cdot F = c \cdot F$ . Consideremos el producto de ambos operadores, primero  $\hat{A} \times \hat{C}$  sobre  $F$  y luego  $\hat{C} \times \hat{A}$  sobre el mismo espacio de funciones. La operación debe realizarse siguiendo reglas. Así, primero se opera con  $\hat{C}$  sobre  $F$ , y  $\hat{A}$  sobre el resultado de la operación previa.

Con este criterio,  $\hat{A} \times \hat{C} F = \hat{A} (\hat{C} F) = \hat{A} (c \cdot F) = c \cdot \hat{A} F = c \cdot a \cdot F$ , situación que se da siempre y cuando  $\hat{C} F$  sea autofunción del operador  $\hat{A}$ . De manera inversa, si  $\hat{A} F$  es autofunción de  $\hat{C}$  entonces  $\hat{C} \times \hat{A} F = \hat{C} (\hat{A} F) = \hat{C} (a \cdot F) = a \cdot \hat{C} F = a \cdot c \cdot F$ .

Luego,  $\hat{A} \times \hat{C} F - \hat{C} \times \hat{A} F = [\hat{A} \times \hat{C} - \hat{C} \times \hat{A}] F = [c \cdot a - a \cdot c] F = 0$ . Desde el punto de vista de la física que subyace en este resultado, cuando dos operadores conmutan, las variables dinámicas asociadas pueden evaluarse en forma simultánea.

Pero que ocurre si al operar  $\hat{A}$  sobre  $F$ , el resultado no es autofunción del operador  $\hat{C}$ . Entonces se cumple que  $[\hat{A} \hat{C} - \hat{C} \hat{A}] F \neq 0$ . Desde el punto de vista de la física, las variables dinámicas asociadas a cada operador no pueden medirse en forma simultánea.

Analicemos ahora que ocurre con la evaluación simultánea de la posición  $x$  y el momento  $p$  de una partícula.

$$\begin{aligned} \left( \hat{p}_x \cdot x \right) \Psi &= \hat{p}_x \cdot (x \cdot \Psi) = \left( -i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \right) (x \cdot \Psi) = -i \frac{\hbar}{2\pi} \Psi - i \frac{\hbar}{2\pi} x \frac{\partial \Psi}{\partial x} \\ \left( x \hat{p}_x \right) \Psi &= -i \frac{\hbar}{2\pi} x \frac{\partial \Psi}{\partial x} \end{aligned}$$

Se puede ver que el resultado de la operación  $x \cdot \Psi$  genera una nueva función que *no es autofunción* del operador momento. Lo mismo ocurre con la segunda aplicación. Luego

$$\left[ \hat{p}_x \cdot x - x \hat{p}_x \right] \Psi = -i \frac{\hbar}{2\pi} \Psi \neq 0$$

La implicancia directa de este resultado es que no pueden evaluarse en forma simultánea la posición y el momento asociado.

Este resultado es base para enunciar el *principio de incertidumbre de Heisenberg*. Este principio puede enunciarse diciendo que la incerteza en el conocimiento de la posición y del momento (digamos  $\Delta x$  y  $\Delta p_x$  respectivamente, si la dirección elegida es esta) cumple con la condición general

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad \text{con} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Es importante señalar que este resultado no tiene que ver con el error experimental en la medida, sino que es una condición inherente a los sistemas cuánticos.

### Interpretación de la función de onda $\Psi$

Consideremos el operador  $\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$  actuando sobre una función de la variable angular  $\varphi$ , digamos  $\Phi(\varphi)$ . Si esta es autofunción de dicho operador, entonces

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = m^2 \Phi$$

(m está al cuadrado por simplicidad). La integración de esta ecuación tiene dos soluciones

$$\Phi = e^{im\varphi} \quad y \quad \Phi = e^{-im\varphi}$$

En general,  $\Phi = e^{\pm im\varphi}$

Estas soluciones son complejas y por lo tanto no tienen significado físico como el correspondiente a la amplitud de un movimiento en mecánica clásica.

Volviendo a la solución  $\Phi = e^{\pm im\varphi}$ , basándonos en la expresión general de un número complejo, esta se puede desarrollar como  $\Phi = \cos\varphi \pm i \cdot \text{sen}\varphi$ . Esta función no tiene representación en el plano real.

Este resultado había sido adelantado previamente. La resolución de la ecuación de Schrödinger puede tener tanto soluciones reales como complejas. En general, sus soluciones no tienen significado físico, a pesar de la analogía existente con la ecuación de una onda en la mecánica o el electromagnetismo clásico.

En general, una solución de la ecuación de Schrödinger puede escribirse como  $\Psi = A + i \cdot B$ . Si se define como complejo conjugado de esta función a  $\Psi^* = A - i \cdot B$ , se puede obtener un resultado interesante si se multiplican estas dos funciones.

$$\Psi^* \Psi = (A + i \cdot B)(A - i \cdot B) = A^2 + B^2$$

Este resultado muestra que el producto de la función de onda por su conjugado conduce a una función real.

El comportamiento de esta función, cuando se analiza con mayor detalle la ecuación de Schrödinger, es similar a las ecuaciones de conservación de la hidrodinámica, siempre que el producto  $\Psi^* \cdot \Psi$  se considere una densidad. En efecto, si  $\Psi^* \cdot \Psi$  es la medida de la probabilidad de hallar al sistema en una región del espacio disminuye en un cierto intervalo de tiempo, debe esperarse que aumente en otra región. Para que esto ocurra, debe admitirse que la probabilidad debe satisfacer alguna condición de continuidad o de conservación de la probabilidad en los límites del espacio considerado, similar a la que establece la ecuación de continuidad de la hidrodinámica o del electromagnetismo:  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$ , donde  $\rho$  es la densidad del fluido y  $\vec{j}$  es densidad de corriente. En el caso de fluidos, por ejemplo, esta ecuación expresa la conservación de la masa hidrodinámica o de la carga en electromagnetismo.

La ecuación de Schrödinger puede llevarse a esta forma. Para ello, consideremos la ecuación de onda completa:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{4\pi^2 m} \nabla^2 + V \right) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Para la función compleja conjugada la ecuación de Schrödinger se escribirá

$$\left( -\frac{\hbar^2}{4\pi^2 m} \nabla^2 + V \right) \Psi^* = i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}$$

Si se multiplica la primera ecuación por el conjugado de la función de onda y la segunda por la función de onda y se restan las expresiones resultantes se obtiene,

$$\frac{\partial(\Psi^* \Psi)}{\partial t} + \frac{\hbar}{2mi} \nabla \{ \Psi^* \nabla \Psi - (\nabla \Psi^*) \Psi \} = 0 \quad \text{Ec. 2.7}$$

Esta última expresión coincide con la ecuación de continuidad si se identifica como  $\rho = C \cdot \Psi^* \cdot \Psi$ , donde C es una constante de proporcionalidad y  $\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} \nabla \{ \Psi^* \nabla \Psi - (\nabla \Psi^*) \Psi \}$

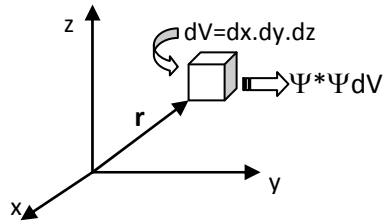
Max Born (1882-1970) propuso la interpretación que se acepta en forma estándar y sobre la base de la cual se estructura una de las interpretaciones de la función de onda en el lenguaje la mecánica cuántica.

Si se considera un elemento de volumen  $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ , a una distancia  $r$  tal como se muestra en Figura 14, entonces la probabilidad de hallar una partícula en ese elemento de volumen al tiempo  $t$ , está dada por  $dP = \Psi^* \cdot \Psi \cdot dV$ .

La densidad de probabilidad  $dP/dV = \Psi^* \Psi = |\Psi|^2$  expresa la probabilidad por unidad de volumen de hallar a la partícula en ese elemento de volumen. Aplicada a la Ec. 2.7, esta interpretación de la función de onda



expresa la conservación de la probabilidad y la ausencia de fuentes o sumideros de probabilidades en la evolución temporal del sistema.



**Figura 14:** En el elemento de volumen  $dV$  existe una probabilidad  $\Psi^*\Psi dV$  de hallar al sistema.

En el sentido de una probabilidad, la función de onda debe estar normalizada. Esto significa que la probabilidad de hallar al sistema en alguna región del espacio debe ser unitaria. Para ello,

$$\iiint \Psi^* \Psi dV = 1 \quad \text{Ec. 2.8}$$

Una solución dada de la ecuación de Schrödinger no siempre está normalizada. Si la integral tiene un valor distinto de 1, digamos  $N$ , dividiendo el producto por este número conduce a la función normalizada. Así

$$\iiint \Psi^* \Psi dV = N \Rightarrow \iiint \frac{\Psi^*}{\sqrt{N}} \frac{\Psi}{\sqrt{N}} dV = 1 \quad \text{Ec. 2.9}$$

Donde ahora  $\frac{\Psi}{\sqrt{N}}$  es la función de onda normalizada.

**Problema 2.1:**

Halle la el factor de normalización de la función  $\Phi = e^{im\varphi}$ .

En este caso, la probabilidad de hallar al sistema se debe extender entre  $0 < \varphi < 2\pi$ . La integral a resolver será

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = \int_0^{2\pi} e^{-im\varphi} \times e^{im\varphi} d\varphi = 2\pi \Rightarrow N = 2\pi$$

La función de onda normalizada será  $\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$

**Valores promedios**

Consideremos la ecuación de Schrödinger  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ . Si se multiplican ambos miembros a izquierda por  $\Psi^*$  se obtiene,

$$\Psi^* \hat{H}\Psi = \Psi^* E\Psi = E\Psi^* \Psi$$

Además

$$\Psi^* \hat{H}\Psi = \Psi^* \hat{T}\Psi + \Psi^* V\Psi = E\Psi^* \Psi$$

Si se integran ambos miembros en todo el espacio

$$\int_V \Psi^* H\Psi dV = \int_V \Psi^* T\Psi dV + \int_V \Psi^* V\Psi dV = E \int_V \Psi^* \Psi dV$$

Si se la función de onda se interpreta como la medida de la probabilidad de hallar al sistema en el elemento de volumen  $dV$  construido en el entorno de las coordenadas  $x, y, z$ , entonces las integrales asociadas con los operadores indicados en estas expresiones (como en otros casos que se analizarán), definen los valores promedios de las variables dinámicas asociadas a los mismos.

Se puede introducir la siguiente nomenclatura compacta para describir estas integrales

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int_V \Psi^* H\Psi dV; \quad \langle \Psi | T | \Psi \rangle = \int_V \Psi^* T\Psi dV; \quad \langle \Psi | V | \Psi \rangle = \int_V \Psi^* V\Psi dV; \quad \langle \Psi | \Psi \rangle = \int_V \Psi^* \Psi dV$$

Así,  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$  si la función de onda está normalizada,  $\langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle$ , corresponde al valor promedio de la energía cinética y  $\langle \Psi | V | \Psi \rangle$ , corresponde al valor promedio de la energía potencial del sistema en estudio.

Aunque no lo probaremos, los valores promedios de la energía cinética y la energía potencial cumplen con el equivalente al teorema del virial de la mecánica clásica.

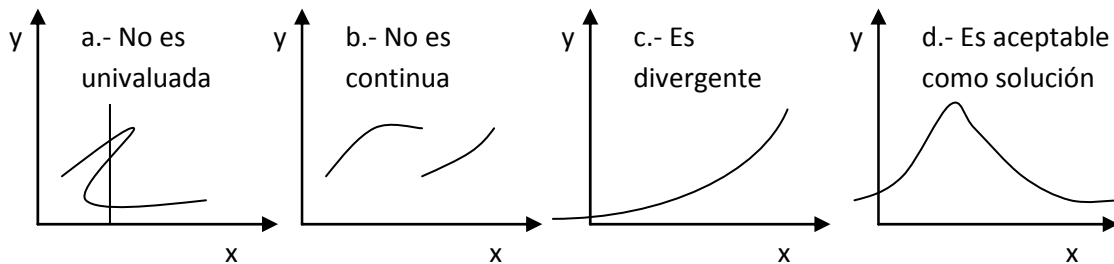
**Algunas propiedades de las soluciones de la ecuación de Schrödinger y de los operadores de la mecánica cuántica**

Hemos visto que la ecuación de Schrödinger en estado estacionario se escribe como  $\hat{H}\Psi = E\Psi$

Las soluciones de esta ecuación están condicionadas por la naturaleza del potencial V. Además, la función de onda debe cumplir con algunos requisitos que deben estudiarse y que se detallan a continuación:

- Ser cuadráticamente integrable
- Ser continua, y su derivada primera debe ser continua para que exista la derivada segunda como requiere la ecuación de Schrödinger.
- Respetar las condiciones de contorno del problema físico,
- Tener un único valor en el intervalo de definición (univaluada, un solo valor de y para cada x).

En la Figura 2.1 se muestran algunos posibles comportamientos de distintas funciones para analizar si estas cumplen con los requisitos enunciados



**Figura 2.1:** Tipos de comportamientos posibles de funciones matemáticas. Sólo en el caso d se satisfacen los requisitos para ser considerada una buena función de onda.

Los casos a hasta c no son soluciones aceptables. La solución d cumple con los requisitos básicos para ser una solución aceptable de la ecuación de Schrödinger.

Una propiedad importante de los operadores de la mecánica cuántica es que siempre tienen asociados autovalores reales. Esta es una característica de los llamados “operadores hermíticos”. Así, la energía es un número real, de manera que  $E=E^*$ .

Consideremos nuevamente la ecuación de Schrödinger, y tomemos la ecuación conjugada:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad ; \quad (\hat{H}\Psi)^* = (E\Psi)^* = E^*\Psi^*$$

Una consecuencia de estas relaciones es que todas las funciones de onda de un mismo operador de Hamilton son ortogonales entre sí.

Si se multiplica la ecuación de Schrödinger por  $\Psi^*$ , se integra y reagrupan términos recordando que  $E=E^*$ ,

$$\int_V \Psi^* \hat{H} \Psi dV = E \int_V \Psi^* \Psi dV = E^* \int_V \Psi^* \hat{H} \Psi dV = \int_V (\hat{H} \Psi)^* \Psi dV$$

$$\text{En notación compacta, } \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int_V \Psi^* \hat{H} \Psi dV = \int_V (\hat{H} \Psi)^* \Psi dV = \langle \hat{H} \Psi | \Psi \rangle$$

Consideremos dos funciones de onda  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  para las cuales las energías son  $E_1 \neq E_2$  respectivamente. Aplicando las propiedades previas,

$$\int_V \Psi_2^* \hat{H} \Psi_1 dV = E_1 \int_V \Psi_2^* \Psi_1 dV = \int_V (\hat{H} \Psi_2)^* \Psi_1 dV = E_2 \int_V \Psi_2^* \Psi_1 dV$$

Reordenando

$$(E_1 - E_2) \int_V \Psi_2^* \Psi_1 dV = 0 \quad \square \Rightarrow \quad (E_1 - E_2) \int_V \Psi_2^* \Psi_1 dV = \langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle = 0 \quad \text{Ec. 2.10}$$

*Este resultado muestra que las funciones de onda del mismo operador de Hamilton son ortogonales (u ortonormales, dependiendo si están o no normalizadas).*

### Concepto de degeneración de las soluciones de la ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger permite que para la misma energía puedan existir varias soluciones. Se dice que estas soluciones están degeneradas.

Sean  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$  y  $\Psi_3$  soluciones degeneradas (*poseen la misma energía*). El principio de superposición garantiza que cualquier combinación lineal de estas autofunciones debe ser también autofunción del operador de Hamilton. Esto significa que

$$\hat{H}\Psi_1 = E\Psi_1 \quad ; \quad \hat{H}\Psi_2 = E\Psi_2 \quad ; \quad \hat{H}\Psi_3 = E\Psi_3$$

Sea  $\Phi$  una combinación lineal de estas autofunciones, así,  $\Phi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3$

Aplicando el operador de Hamilton y distribuyendo, se verifica que  $\Phi$  es autofunción del operador H,

$$\hat{H}\Phi = c_1\hat{H}\Psi_1 + c_2\hat{H}\Psi_2 + c_3\hat{H}\Psi_3 = E(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3) = E\Phi$$

### Valores esperables o medios de un operador

Si  $\Psi$  describe un estado del sistema y se mide el valor del observable  $a$  (autovalor) del operador asociado  $\hat{A}$  en sistemas preparados idénticamente, el valor medio de todas esas medidas cumple con la condición.

$$\int_V \Psi^* \hat{A} \Psi dV = a \int_V \Psi^* \Psi dV \quad \text{y si está normalizada} \quad \int_V \Psi^* \hat{A} \Psi dV = a$$

Qué ocurre si la función de onda del sistema  $\Psi$  es una combinación lineal de estados del sistema  $\phi$  de la forma  $\Psi = \sum_k c_k \phi_k$  con  $\hat{A}\phi_k = a_k \phi_k$  y  $\int_V \phi_k^* \phi_k dV = 1$ .

Esta función de onda  $\Psi$  no es autofunción del operador  $\hat{A}$ , pero si realizan mediciones en sistemas idénticamente preparados, obtendremos distintos valores del autovalores  $a_k$ . Además la mecánica cuántica no permite saber cuál será el resultado de una única medición. El valor promedio del observable  $\langle a \rangle$  cumple con

$$\int_V (\sum_k c_k \phi_k)^* \hat{A} (\sum_k c_k \phi_k) dV = \sum_k \sum_\ell a_k c_\ell^* c_k \int_V \phi_\ell^* \phi_k dV = \sum_k \sum_\ell a_k c_\ell^* c_k \delta_{k\ell} = \langle a \rangle \int_V (\sum_k c_k \phi_k)^* (\sum_k c_k \phi_k) dV =$$

$$\langle a \rangle \sum_k \sum_\ell c_k c_\ell^* \delta_{k\ell} \quad \text{con} \quad \delta_{k\ell} = \int_V \phi_k^* \phi_\ell dV$$

La integral  $\delta_{k\ell}$  vale 1 si  $k=\ell$  y vale 0 si  $k \neq \ell$ .

Por lo tanto,

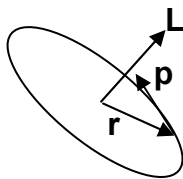
$$\langle a \rangle = \sum_k a_k c_k^* c_k = \sum_k a_k |c_k|^2$$

el término  $|c_k|^2$  de la combinación lineal dará el peso relativo del resultado  $a_k$  en una medida individual.

### El operador momento angular. "La cuantización espacial"

Este es un ejemplo interesante de cómo plantear y resolver la ecuación de Schrödinger para un problema que se presenta en distintos sistemas cuánticos sencillos y en tratamientos generales de esta magnitud física.

En mecánica clásica, el operador momento angular ( $L$ ) se define como el producto vectorial del momento lineal ( $p$ ) por la distancia ( $r$ ) al eje de rotación del cuerpo. El momento angular es un vector perpendicular al plano de rotación del cuerpo. Así,  $L = r \times p$  se puede expresar en términos de sus componentes según



$$L = r \wedge p = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \hat{i} L_x + \hat{j} L_y + \hat{k} L_z$$

Donde  $L_x, L_y, L_z$  son las componentes del vector momento angular  $L$ . Resolviendo el determinante, se observa inmediatamente

$$L_x = y.p_z - z.p_y \quad ; \quad L_y = z.p_x - x.p_z \quad ; \quad L_z = x.p_y - y.p_x$$

Estas ecuaciones pueden llevarse a la forma de operadores recordando las expresiones correspondientes para las componentes del momento lineal. Así, las componentes del operador momento angular, trabajando con la nomenclatura previamente definida para identificar un operador son:

$$\hat{L} = -i \frac{h}{2\pi} \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} = \hat{i} \hat{L}_x + \hat{j} \hat{L}_y + \hat{k} \hat{L}_z$$

Las componentes toman las formas

$$\hat{L}_x = -i \frac{h}{2\pi} \begin{vmatrix} y & z \\ \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} = -i \frac{h}{2\pi} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = -i \frac{\hbar}{2\pi} \left[ \frac{z}{\partial z} \frac{x}{\partial x} \right] = -i \frac{\hbar}{2\pi} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{L}_z = -i \frac{\hbar}{2\pi} \left[ \frac{x}{\partial x} \frac{y}{\partial y} \right] = -i \frac{\hbar}{2\pi} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Estos operadores pueden expresarse en coordenadas esféricas o polares, convirtiendo una función cualquiera de coordenadas cartesianas  $f(x,y,z)$  a esféricas  $[f(r,\theta,\varphi)]$ . Los resultados de esta operación son los siguientes,

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left[ -\operatorname{sen}\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot\theta \operatorname{sen}\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left[ -\operatorname{cos}\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot\theta \operatorname{cos}\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

El momento angular orbital está dado por  $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ . Luego,

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \operatorname{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad \text{Ec. 2.11}$$

Los operadores  $L_x$  y  $L_y$  conmutan entre sí, esto es,  $[L_x, L_y] = 0$ . Esto implica que los autovalores asociados con estos operadores pueden ser evaluados simultáneamente y poseen el mismo conjunto de autofunciones.

Sin embargo, los operadores  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$  no conmutan entre sí. Por lo tanto, no será posible evaluar simultáneamente los autovalores asociados con estos operadores. De ser así, se viola el principio de incertidumbre de Heisenberg.

### Autofunciones asociadas con el momento angular

Cuando dos operadores conmutan, entonces poseen la misma autofunción. Consideremos que esta autofunción sea  $Y(\theta, \varphi)$ , de manera que

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \operatorname{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi) = k_l Y(\theta, \varphi); \quad \text{Ec. 2.12}$$

$$\hat{L}_z Y(\theta, \varphi) = -i\hbar \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} = k_m Y(\theta, \varphi); \quad \text{Ec. 2.13}$$

Aquí,  $k_l$  y  $k_m$  son los autovalores de la autofunción  $Y$ .

A partir de la segunda ecuación

$$\hat{L}_z Y(\theta, \varphi) = -i\hbar \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} = k_m Y(\theta, \varphi); \Rightarrow \hat{L}_z^2 Y(\theta, \varphi) = -\hbar^2 \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} = k_m^2 Y(\theta, \varphi)$$

Introduciendo este resultado en la expresión del momento angular total

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = k_l Y(\theta, \varphi) = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \operatorname{sen}\theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta} k_m^2 Y(\theta, \varphi) \right] \quad \text{Ec. 2.14}$$

Reordenando

$$-\hbar^2 \left[ \frac{1}{\operatorname{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \operatorname{sen}\theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) - \left( k_l - \frac{k_m^2}{\operatorname{sen}^2\theta} \right) Y(\theta, \varphi) \right] = 0 \quad \text{Ec. 2.15}$$

Esta expresión puede llevar a la ecuación diferencial asociada de Legendre, conocida ecuación diferencial de la matemática cuya solución se conoce desde mediados del siglo XIX.

La ecuación en cuestión tiene la forma general

$$\left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial\theta} \right) + \left( \ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) Y(\theta, \varphi) \right] = 0 \quad \text{Ec. 2.16}$$

En esta última ecuación las soluciones se observan si se cumple que  $\ell$  toma valores enteros ( $\ell=0, 1, 2, \dots$ ) y mientras que  $m$  debe tomar valores entre  $-\ell \leq m \leq \ell$  pasando por cero, esto es  $-\ell, -(\ell-1), \dots, 0, \dots, (\ell-1), \ell$ .

Para que tengan la misma forma, debemos escribir

$$\frac{k_\ell}{\hbar^2} = \ell(\ell+1) \quad y: \quad \frac{k_m^2}{\hbar^2} = m^2 \quad \text{Ec. 2.17}$$

Las soluciones de la ecuación diferencial asociada de Legendre son complejas y se pueden escribir como:

$$Y(\theta, \varphi) = P_\ell^m(\cos\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

Reemplazando se obtiene

$$\left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial P_\ell^m(\cos\theta)}{\partial\theta} \right) + \left( \ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) P_\ell^m(\cos\theta) \right] \Phi(\varphi) = 0 \quad \text{Ec. 2.18}$$

Llamando  $x=\cos\theta$ ,  $P_\ell^m(\cos\theta) = P_\ell^m(x)$ , la función  $P_\ell^m(x)$  describe un conjunto de polinomios en  $x$  de grado  $\ell$  y orden  $m$ , que se evalúan sobre la base de la siguiente ecuación,

$$P_\ell^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \cdot \left( \frac{d^{\ell+m}(x^2-1)^\ell}{dx^{\ell+m}} \right) \quad \text{Ec. 2.19}$$

Para un valor dado de  $\ell$ , la máxima potencia de  $(x^2-1)^\ell$  es  $x^{2\ell}$ . Luego, para distintos valores de  $m$  tendremos distintos polinomios. Sin embargo  $m$  puede variar entre un valor mínimo de  $-\ell$  hasta un valor máximo de  $\ell$ . Esto significa que para un dado valor de  $\ell$  existirán  $2\ell+1$  posibles polinomios.

Analizaremos la situación para  $\ell=0, m=0, P_0^0(\cos\theta) = 1$ , mientras que para  $\ell=1$ , tendremos

$$P_1^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \cdot \left( \frac{d^{1+m}(x^2-1)}{dx^{1+m}} \right)$$

Los polinomios resultantes serán

$$m=-1 \quad P_1^{-1}(x) = (1-x^2)^{-\frac{1}{2}} \cdot (x^2-1) = -(x^2-1)^{\frac{1}{2}}$$

$$m=0 \quad P_1^0(x) = \left( \frac{d(x^2-1)}{dx} \right) = 2x$$

$$m=1 \quad P_1^1(x) = (1-x^2)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{d^2(x^2-1)}{dx^2} \right) = (1-x^2)^{\frac{1}{2}}$$

Para valores inferiores o superiores a estos valores de  $m$  la solución es idénticamente nula.

Reemplazando  $x=\cos\theta$ , y recordando que  $\cos 2\theta + \sin 2\theta = 1$ , tendremos las siguientes soluciones (como la función de onda no tiene significado, el signo no juega ningún papel, pues al elevar multiplicar por su conjugado esta situación desaparece). Luego,

$$P_1^{-1}(\cos\theta) = \sin\theta \quad ; \quad P_1^0(\cos\theta) = 2 \cdot \cos\theta \quad P_1^1(\cos\theta) = \sin\theta$$

Estas funciones de onda no están normalizadas. La solución completa debería tener en cuenta el factor de normalización  $N$ .

$$Y(\theta, \varphi) = Y_{\ell, m} = N \cdot P_\ell^m(\cos\theta) \Phi(\varphi)$$

Obsérvese que en la ecuación de partida, el número  $m$  aparece al cuadrado. Esto lleva a escribir que la función cumpla con la condición

$$Y_{\ell, m} = Y_{\ell, -m} = N \cdot P_\ell^{|m|}(\cos\theta) \Phi(\varphi) \quad \text{Ec. 2.20}$$

La constante de normalización vale (no se demuestra)

$$N = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!}}$$

La solución general

$$Y_{\ell,|m|} = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!}} \cdot P_{\ell}^{|m|}(\cos\theta) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \quad \text{Ec. 2.21}$$

En la Tabla 2.1 se presentan valores de las soluciones en  $\theta$  y  $\varphi$ .

**Tabla 2.1:** Variables dinámicas clásicas y los operadores asociados en el lenguaje de la mecánica cuántica.

$\ell$	$m$	$P_{\ell}^m(\cos\theta)$	$\Phi_m(\varphi)$
0	0	$\sqrt{2}$	1
1	0	$\frac{\sqrt{3}}{2} \cos\theta$	1
	$\pm 1$	$\frac{\sqrt{3}}{4} \text{sen}\theta$	$e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\frac{\sqrt{5}}{8} (3\cos^2\theta - 1)$	1
	$\pm 1$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \text{sen}\theta \cdot \cos\theta$	$e^{\pm i\varphi}$
	$\pm 2$	$\frac{\sqrt{15}}{16} \text{sen}^2\theta$	$e^{\pm i2\varphi}$

El problema del momento angular aparece en varios casos de interés.

Los autovalores del operador  $\hat{L}_z$  son  $k_m = \pm m \cdot \hbar$ . Este mismo resultado se obtendrá al estudiar el rotor rígido y el problema del átomo de hidrógeno.

# CAPÍTULO 3

## Sistemas cuánticos sencillos

En mecánica clásica aparecen una serie de casos que admiten soluciones cerradas. En mecánica cuántica también. Estos sistemas, que llamaremos sencillos tiene su correspondencia con los problemas de un cuerpo o de dos cuerpos en mecánica clásica.

Los sistemas cuánticos sencillos son

- Partícula libre
- Partícula confinada en una caja de una, dos o tres dimensiones
- Rotor rígido en el plano y en el espacio
- Oscilador armónico
- Átomo de hidrógeno y átomos hidrogenoides.

Analizaremos cada caso e introduciremos una metodología sistemática sencilla para construir el hamiltoniano de cada uno de estos sistemas.

Esta metodología consta de los siguientes pasos

- 1.- Se identifica las contribuciones al potencial  $V$ ,
- 2.- Se escribe la función de Hamilton (Energía clásica) del sistema en cuestión en términos del momento y de las coordenadas de posición según el caso,
- 3.- Separar los movimientos en caso de corresponder,
- 4.- A partir de la función de Hamilton clásica se construye el Hamiltoniano escribiendo los momentos en términos de los operadores asociados,
- 5.- Se escribe la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo,
- 6.- Se analiza la ecuación diferencial resultante y se la compara con otras similares existentes en la literatura matemática,

En caso de no existir en la forma hallada en el punto 6, se deben realizar los cambios de variables necesarios para transformarla en una ya conocida,

Si no existe una ecuación diferencial de solución cerrada, se pueden emplear métodos de aproximación para hallarla que se conocen de la física clásica. Los mismos deben adaptarse a la naturaleza de los problemas cuánticos a estudiar,

Es importante recordar que la función de onda resultante se debe normalizar,

7.- A partir del conocimiento de la función de onda pueden evaluarse los valores medios de los operadores, que corresponderán a los valores esperables de las variables dinámicas asociadas.

Comenzaremos con el sistema más sencillo, *la partícula libre*.

### Partícula libre

Una partícula libre es aquella que se desplaza en el espacio en ausencia de campos externos (no consideramos la contribución originada en la presencia de interacciones dentro de la partícula). Por lo tanto, la única energía que debe considerarse es la energía cinética de traslación pues  $V=0$ .

Siguiendo los pasos de la metodología descrita precedentemente, la función de Hamilton clásica se reduce a

$$H = T = \frac{p^2}{2m}$$

Siguiendo el procedimiento de trabajo indicado previamente, a partir de  $H$  se construye el hamiltoniano  $\hat{H}$ . En este caso,

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

Por simplicidad, si considera el movimiento sobre el eje x, se obtiene

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Luego, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo será,

$$\hat{H} \Psi = \hat{T} \Psi = \frac{\hat{p}^2}{2m} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E \Psi \Rightarrow \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \right) \Psi = 0$$

Esta ecuación diferencial tiene dos soluciones

$$\left( \frac{\partial}{\partial x} + i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \right) \Psi = 0 \Rightarrow \Psi_+ = e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x} \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial}{\partial x} - i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \right) \Psi = 0 \Rightarrow \Psi_- = e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x}$$

La solución general será una combinación lineal de estas soluciones. De esta manera,

$$\Psi = A e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x} + B e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x} \quad \text{llamando } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \Rightarrow \Psi = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Esta función describe a la partícula libre como superposición de los movimientos en la dirección x positiva y en la dirección x negativa. Este resultado muestra que la función de onda  $\Psi_+$  representa un estado del sistema que describe el movimiento de la partícula en la dirección positiva de la dirección x.

En este caso, la función de onda no puede ser normalizada. Sin embargo puede ser empleada para evaluar los valores esperables de las variables dinámicas u observables.

Así, si consideramos el valor medio de la posición, debemos evaluar

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* x \Psi dx = \langle x \rangle$$

Así, considerando el movimiento en la dirección positiva de x,  $\Psi = e^{-ikx}$ , entonces su complejo conjugado será  $\Psi^* = e^{ikx}$ . Luego, por definición general de valor promedio,

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* x \Psi dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (e^{ikx}) x (e^{-ikx}) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} (e^{-ikx}) (e^{ikx}) dx} = 0$$

El valor esperable del momento será

$$\langle p_x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \Psi dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx} = -i\hbar \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (e^{-ikx}) \left( \frac{\partial e^{ikx}}{\partial x} \right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx} = \hbar k \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (e^{-ikx}) (e^{ikx}) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx} = \frac{\hbar}{2m} k$$

En consecuencia, puede verificarse que

$$\langle p_x \rangle = \hbar k \Rightarrow k = \frac{1}{\hbar} \langle p_x \rangle = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Obsérvese que no existe ninguna restricción a los valores de k, los que pueden tomar cualquier valor. Esto indica que la energía de una partícula libre no presenta cuantización, y en consecuencia el espectro de energía asociado es continuo.

## Partícula en una caja unidimensional de longitud L

Cuando el movimiento de una partícula se restringe, de manera que no puede desplazarse entre  $-\infty < x < +\infty$ , entonces diremos que la misma está confinada a una caja. La longitud de la caja puede ser cualquiera, y para nuestro análisis consideraremos que vale L. Esto significa que la partícula podrá realizar sus movimientos entre  $0 < x < L$ , pero no podrá salir de ella. Esta condición impuesta se cumple si la caja tiene altura infinita.

Clásicamente, debemos imaginarnos que la partícula rebota entre las paredes (con conservación del momento) pudiendo tener cualquier valor de energía, pero cualquiera que fuese la energía de la partícula, esta no puede salir de la caja. Esto es equivalente a considerar que el potencial V es infinito sobre dichas paredes.

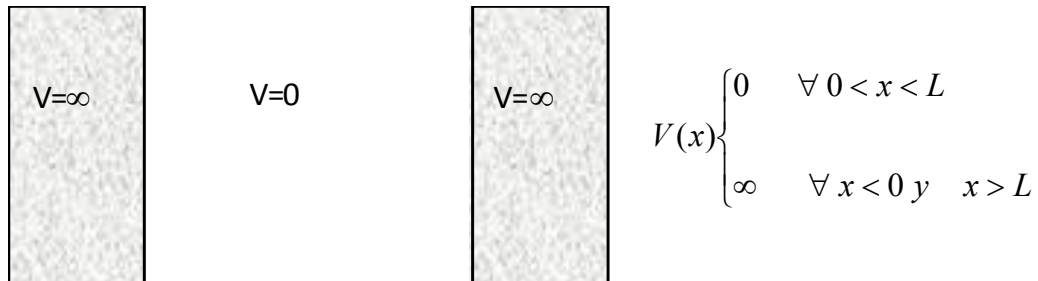
El modelo más simple consiste en suponer que la energía potencial dentro de la caja es nulo, de manera que la única energía que debemos considerar es la de traslación ( $H = p^2/2m$ ), pero es infinito en los límites de la caja.

Las condiciones de contorno o de borde exigen que la función de onda se anule en  $x=0$  y  $x=L$ . Además las derivadas primera y segunda en estos límites deben ser finitas y nulas. De no ser así existe una cierta



probabilidad de hallar a la partícula fuera de los límites de la caja. Esto ocurre si la altura de las paredes no es infinita (por ejemplo, esto ocurre en el interior de un núcleo atómico, donde la altura de la pared es de naturaleza electrostática, pero aunque es muy elevada energéticamente pero no infinita).

En la Figura 3.2 se esquematiza un pozo unidimensional de altura infinita y las condiciones de contorno enunciadas para este sistema cuántico sencillo.



**Figura 3.2:** Esquema de una caja unidimensional y del comportamiento del potencial dentro de la caja.

De manera análoga a la partícula libre (Ec. 3.1), el operador de Hamilton para este sistema toma la forma

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

La solución general de este problema es exactamente igual a la vista para la partícula libre, pero ahora debemos analizar el comportamiento de las mismas en los límites de la caja.

$$\Psi = A'e^{ikx} + B'e^{-ikx} \quad \text{con} \quad k = i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

A' y B' son constantes para la combinación lineal de las dos soluciones del problema. Como

$$e^{ikx} = \cos kx + i.\text{sen}kx \quad \text{y} \quad e^{-ikx} = \cos kx - i.\text{sen}kx$$

Reemplazando estas expresiones en la solución general se obtiene  $\Psi = A \cos kx + i.B \text{sen}kx$   
Las nuevas constantes se relacionan con las previas.

Problema: Hallar las relaciones entre A y B con A' y B'. (Observe que B es un número complejo. Luego analice si esto es importante para  $\Psi$ ).

El estudio del comportamiento de la función de onda en los límites, muestra que para  $x=0$

$$\Psi(0) = A \Rightarrow A = 0$$

Como A es ahora idénticamente nulo, entonces debe analizarse la función  $\Psi = B \text{sen}kx$ . Luego para  $x=L$  la función de onda debe anularse, lo que implica  $\Psi(L) = 0 = B \text{sen}kL = 0$

La segunda condición requiere que  $kL = n\pi$ , donde n debe ser un número (cuántico) entero positivo y mayor que cero. Con este requisito para los valores de k, se obtiene la función de onda de una partícula en esta caja.

$$\Psi(x) = B \text{sen} \frac{n\pi}{L} x \tag{Ec. 3.4}$$

El número cuántico toma valores  $n = 1, 2, 3, \dots$  generando un número infinito de autoestados cuyas energías deben evaluarse. Sin embargo, para  $n=0$  la partícula o bien no está en la caja o su momento es nulo. El segundo resultado sugiere que si  $\Psi(n=0) = 0 \forall x$  entre 0 y L, la indeterminación en la posición de la partícula es a lo sumo L, y el correspondiente al momento es nulo. El producto  $0.L < \hbar/2$ , violando el principio de incertidumbre de Heisenberg.

Como conocemos el valor de k, se debe cumplir

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{n\pi}{L} \Rightarrow E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad \text{con} \quad n = 1, 2, 3, \dots \tag{Ec. 3.5}$$

La energía de la partícula en la caja está cuantizada.

La normalización de la función de onda es posible recordando que  $B^*.B$  debe ser un número real, digamos por simplicidad  $B^2$  ya que la función de onda no tiene significado físico por sí misma.

$$\int_0^L \Psi^* \Psi dx = |B|^2 \int_0^L \text{sen}^2 kx dx = 1$$

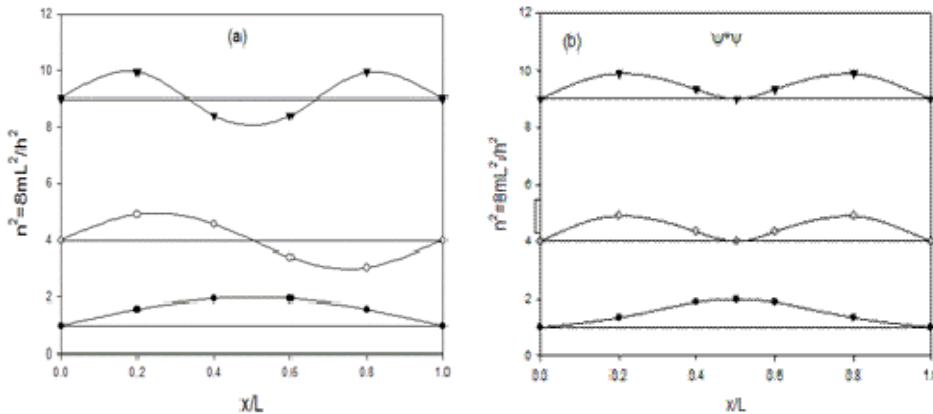
Esta integral tiene la siguiente solución general  $\int \text{sen}^2 kx dx = \frac{1}{2} \left( x - \frac{1}{2k} \text{sen} 2kx \right) + C$   
Luego,

$$\text{Luego, } \int_0^L \text{sen}^2 kx dx = \frac{1}{2} L \Rightarrow |B|^2 \frac{L}{2} = 1 \Rightarrow B = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

La función de onda es

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \text{sen} \frac{n\pi}{L} x \quad \text{Ec. 3.6}$$

En las Fig. 3.4a y 3.4b se esquematizan algunas funciones de onda y su densidad de probabilidad  $\Psi^* \Psi$ .



**Figura 3.4:** (a) Representación de las tres primeras funciones de onda (b) Representación de la densidad de probabilidad asociada con las mismas funciones.

En la Fig. 3.4a se observa el comportamiento de la función de onda, mientras que Fig. 3.4b el comportamiento esperable de la función densidad de probabilidad  $\Psi^* \Psi$  como función de  $x$ . Los niveles de energía están representados por  $n^2$ .

**Problema 3.1:**

Calcular la probabilidad de hallar a la partícula en

a.- entre 0 y  $x < L$ , para cualquier valor de  $n$ .

Para su resolución se recordar que la integral de la función de distribución entre 0 y  $L$  vale 1.

$$\int_0^x \Psi^* \Psi dx = \frac{2}{L} \int_0^x \text{sen}^2 kx dx = \frac{1}{L} \left( x - \frac{1}{2k} \text{sen} 2kx \right)$$

b.- entre  $0 < x < L/2$  para  $n=1$

$$\int_0^{L/2} \Psi^* \Psi dx = \frac{2}{L} \int_0^{L/2} \text{sen}^2 kx dx = \frac{1}{L} \left( \frac{L}{2} - \frac{1}{2k} \text{sen} 2k \frac{L}{2} \right) = \frac{1}{2}$$

**Problema 3.2:**

Calcular la diferencia de energía entre dos estados  $n$  y  $m$  correspondiente a una partícula de masa  $m$  en una caja de longitud  $L$ .

Hemos visto que  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$

luego

$$E_n - E_m = \frac{h^2}{8mL^2} (n^2 - m^2) \quad \text{Ec. 3.7}$$

Observe que la diferencia de energía entre dos estados cualesquiera disminuye a medida que longitud de la caja crece. Así

$$\lim_{L \rightarrow \infty} (E_n - E_m) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{h^2}{8mL^2} (n^2 - m^2) \rightarrow 0 \quad \text{Ec. 3.8}$$

**Regla de los nodos**

Existen valores en el intervalo  $(0, L)$  donde la función de onda puede anularse (aparte de los extremos). Para  $n=1$  no se observan nodos, para  $n=2$  se puede ver un nodo, para  $n=3$  existen dos nodos, y para un

dado valor de  $n$  existen  $(n-1)$  nodos en este sistema. A medida que el número de nodos crece, lo hace la energía, tal como se observa en la Fig. 3.4. Esta es la base de la regla de los nodos, según la cual, cuanto mayor sea la energía mayor será el número de nodos.

## Modelo del electrón libre (FEMO, Free Electron Molecular Orbital)

Este es un modelo muy rudimentario para explicar el comportamiento de electrones confinados en los llamados orbitales moleculares  $\pi$  en polietilenos y en pigmentos. El mismo se basa en los resultados obtenidos en la partícula en la caja unidimensional.

Una molécula como el etileno consta de dos electrones deslocalizados entre dos centros. Estos electrones, en condiciones térmicas normales, no pueden escapar de esta trampa que actúa como una caja, cuya longitud es comparable o debiera ser comparable a la longitud del enlace molecular.

Los electrones pueden acomodarse en los niveles de energía  $n=1, 2, \dots$  respetando el principio de exclusión de Pauli. Este principio establece que no puede haber dos electrones en un mismo estado con los electrones desapareados (en átomos y moléculas diremos que no pueden existir electrones con los mismos números cuánticos).

Así, en el caso de la molécula de etileno, debiéramos observar dos electrones con sus espines apareados en  $n=1$ . La energía requerida para excitar la molécula por absorción de radiación electromagnética debe cumplir con el postulado de Bohr ( $E_n - E_m = h\nu$ ).

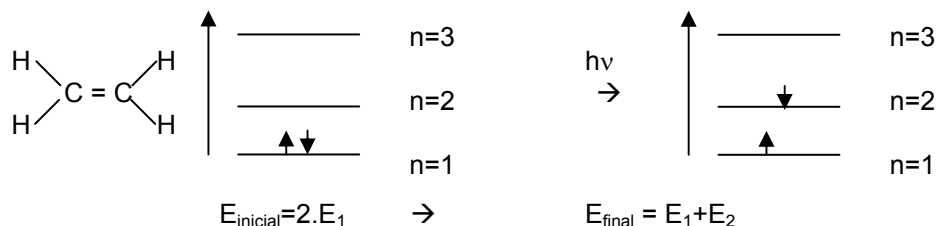
En este modelo FEMO, los electrones no interactúan entre sí, lo que constituye una limitación a su capacidad para predecir cuantitativamente las energías de las transiciones.

Un hecho experimental muy significativo es que la longitud de onda asociada a las transiciones en el espectro electrónico de los polietilenos se desplaza hacia el visible a medida que se incrementa la longitud de la conjugación (es decir, a mayor longitud de la caja donde los electrones  $\pi$  están constreñidos a realizar sus movimientos). En la Tabla 3.1 se presentan las transiciones observadas en distintos hidrocarburos poliénicos:

**Tabla 3.1:** Transiciones electrónicas entre estados  $\pi$  en polienos simples.

compuesto	$\lambda/\text{nm}$	compuesto	$\lambda/\text{nm}$
etileno	162,5	hexatrieno	251
butadieno	217	octatrieno	304

Consideraremos el primer compuesto de la Tabla 3.1, el etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). A la izquierda del siguiente esquema se muestra la estructura electrónica del estado fundamental y a la derecha el primer estado excitado de esta molécula. *Debe observarse que el estado electrónico fundamental o excitado se refiere a la distribución electrónica en los distintos niveles.* Por este motivo no debe confundirse como estado excitado la ocupación del nivel con  $n=2$ . En la Fig. 3.6 se muestra una transición entre el estado fundamental y el primer estado excitado en el marco del modelo para la molécula de eteno o etileno.



**Fig. 3.6:** Representación esquemática de la transición entre el estado fundamental caracterizado por una energía  $2E_1$  y el estado excitado cuya energía es la suma  $E_1 + E_2$ .

En el estado inicial o fundamental, existen dos electrones en  $n=1$ , razón por la cual  $E_{\text{inicial}} = 2 \times E_1$ , mientras que en el estado excitado,  $E_{\text{final}} = E_1 + E_2$ . Aplicando la Ec. 3.7 se obtiene

$$E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} = (E_1 + E_2) - 2E_1 = E_2 - E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} (2^2 - 1^2) = 3 \frac{h^2}{8mL^2}$$

La frecuencia de la radiación requerida para este proceso será

$$E_2 - E_1 = h\nu_{1 \rightarrow 2} = 3 \frac{h^2}{8mL^2} \Rightarrow \nu_{1 \rightarrow 2} = 3 \frac{h}{8mL^2}$$

El modelo *no considera las repulsiones entre los electrones*, por lo que el modelo puede aplicarse para comprender las tendencias de las transiciones con el aumento de la conjugación entre los enlaces de carácter  $\pi$  en los polienos. Como en muchos modelos, es posible introducir de manera empírica el efecto de la

repulsión interelectrónica. Este tipo de repulsión será menor si la distancia entre las partículas se incrementa. Incrementar la longitud de la caja permite disminuir este efecto. En una primera aproximación se puede considerar que los electrones deben estar confinados en una caja de longitud L que se calcula como la suma de las distancias entre los núcleos de carbono (correspondientes a los enlaces simples y dobles). Si  $\Delta$  es la distancia extra a considerar, entonces para una transición entre el último nivel ocupado (m-ésimo) y el primer desocupado ( $m \rightarrow m+1$ ), la Ec. 65 se debería escribir

$$E_{m+1} - E_m = \frac{h^2}{8m(L + \Delta)^2} (2m + 1) \quad \text{Ec. 3.9}$$

### Problema 3.3:

Calcular la frecuencia y la longitud de onda requerida para excitar un electrón en la molécula de etileno considerando en una primera aproximación que L es la longitud del enlace entre los átomos de C ( $L=1,33 \times 10^{-10}$  metros). Recuerde que La masa de un electrón es  $m_e=9,1 \times 10^{-31}$  g,  $h=6,625 \times 10^{-34}$  J.s y  $c=3 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>

$$\nu_{1 \rightarrow 2} = 3 \frac{6,625 \times 10^{-34} \text{ J.s}}{8 \times 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg} (1,33 \times 10^{-10} \text{ m})^2} = 1,54 \times 10^{16} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \lambda_{1 \rightarrow 2} / \text{metros} = \frac{3 \times 10^8}{1,54 \times 10^{16}} \approx 2 \times 10^{-8} \Rightarrow 0,2 \text{ nm}$$

Esta longitud de onda es muy corta comprada con la que se observa en la Tabla 5, y como se indicara una de las razones, además de la simplicidad del modelo, debe buscarse en que la repulsión de los electrones debe modificar la energía de los estados.

En general, tal como se sugiere en la Ec. 64, se ha propuesto  $\Delta \approx 1,54 \times 10^{-10}$  metros, valor que es del orden de la longitud del enlace en alcanos. Luego

$$\nu_{1 \rightarrow 2} = 3 \frac{6,625 \times 10^{-34} \text{ J.s}}{8 \times 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg} ((1,33 + 1,54) \times 10^{-10} \text{ m})^2} = 3,31 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \lambda_{1 \rightarrow 2} / \text{m} = \frac{3 \times 10^8}{3,31 \times 10^{15}} \approx 0,91 \times 10^{-7} \Rightarrow 91 \text{ nm}$$

### Problema 3.4:

Calcular la frecuencia y la longitud de onda requerida para excitar un electrón en las moléculas de butadieno y hexatrieno.

Para la molécula de butadieno,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , la estructura electrónica en el estado fundamental y el primer estado excitado se esquematiza en la Figura 19,

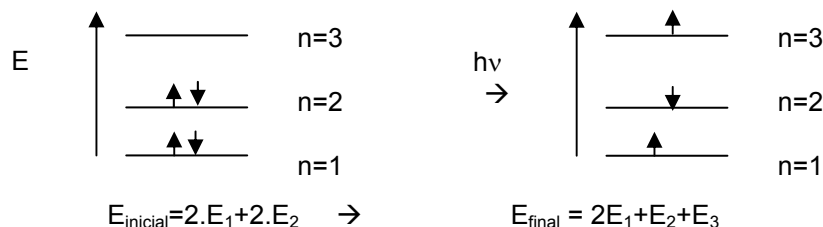


Fig. 3.7: Representación esquemática de la transición entre el estado fundamental caracterizado por una energía  $2(E_1 + E_2)$  y el estado excitado cuya energía es la suma  $2E_1 + E_2 + E_3$ .

$$\text{Luego, } E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} = E_3 - E_2 = h\nu_{2 \rightarrow 3} = (9 - 4) \frac{h^2}{8mL^2} = 5 \frac{h^2}{8mL^2} \Rightarrow \nu_{2 \rightarrow 3} = 5 \frac{h}{8mL^2}$$

La longitud de un enlace "doble" en esta molécula es 1,37 Å, mientras que un enlace "simple" vale 1,47 Å. Por lo tanto la longitud entre los átomos de C en los extremos de esta molécula ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) vale  $L = (2 \times 1,37 + 1,47)$  Å = 4,21 Å. La longitud de la caja será (según la regla),  $L + \Delta = L + 1,54$  Å = 5,75 Å. Con esta información obtendremos,

$$\nu_{2 \rightarrow 3} = 5 \frac{6,625 \times 10^{-34} \text{ J.s}}{8 \times 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg} (5,75 \times 10^{-10} \text{ m})^2} = 1,37 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \lambda_{2 \rightarrow 3} / \text{m} = \frac{3 \times 10^8}{1,37 \times 10^{15}} \approx 2,18 \times 10^{-7} \Rightarrow 218 \text{ nm}$$

Para el caso del hexatrieno,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $L \approx (3 \times 1,37 + 2 \times 1,47)$  Å y la longitud de la caja será  $L + \Delta = L + 1,54$  Å = 7,22 Å. Ahora la transición electrónica será entre los niveles 3 y 4.

$$\nu_{3 \rightarrow 4} = 7 \frac{6,625 \times 10^{-34} \text{ J.s}}{8 \times 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg} (7,22 \times 10^{-10} \text{ m})^2} = 1,22 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \lambda_{3 \rightarrow 4} / \text{m} = \frac{3 \times 10^8}{7,22 \times 10^{15}} \approx 2,45 \times 10^{-7} \Rightarrow 245 \text{ nm}$$

### Principio de correspondencia de Bohr

Este principio fue propuesto por N. Bohr en 1923. Determina que existe un límite en el cual los sistemas cuánticos pueden tratarse clásicamente. Esto ocurre cuando los números cuánticos del sistema son elevados.

Hemos visto que la longitud de onda de una partícula material de masa  $m$  y momento  $p$  cumple con el principio de De Broglie:  $\lambda \cdot p = h$ . Si se considera un sistema en una dirección, de dimensiones  $L$ , y se cumple que  $\lambda \ll L$ , que se cumple cuando el número de nodos es muy grande (el número cuántico  $n$  es elevado), entonces

$$\frac{\lambda}{L} = \frac{h}{pL} \ll 1$$

Si la incerteza en la localización del sistema es  $L$ , se observa que  $L \cdot p \gg h$ , se satisface el principio de incertidumbre de Heisenberg, pero además, la incerteza en  $p$  puede volverse tan baja que es posible determinar simultáneamente la posición y el momento de la partícula, como ocurre en la mecánica clásica.

Consideremos un átomo de He en una caja de 1 cm a temperaturas muy bajas. Sea  $T=0,0001$  K. La velocidad media  $\langle c \rangle = 2,9 \times 10^{-3}$  m.s<sup>-1</sup>. La longitud de onda asociada será  $3,4 \times 10^{-3}$  cm.

En efecto, la masa de un átomo de He vale  $m = \frac{4}{6,023 \times 10^{23}} \text{ g} = 6,64 \times 10^{-24} \text{ g}$ , de manera que el momento

$$p = m \langle c \rangle = 6,64 \times 10^{-24} \text{ g} \cdot 2,9 \times 10^{-1} \text{ cm.s}^{-1} = 1,92 \times 10^{-24} \text{ g.cm.s}^{-1}$$

Se puede observar que en 1 cm entran 290 veces la longitud de onda asociada a un átomo de He. Si la temperatura se eleva a 300 K, la longitud de onda disminuye a aproximadamente  $2 \times 10^{-6}$  cm, por lo que en 1 cm entran  $5 \times 10^5$  longitudes de onda asociadas a la partícula.

El estado cuántico es tan elevado que dos estados consecutivos se hallan energéticamente muy próximos entre sí.

Para una longitud de onda de este orden a muy bajas temperaturas como la de este ejemplo, corresponde a una energía del orden de

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{1,92 \times 10^{-24}}{2 \times 6,64 \times 10^{-24}} \text{ erg} = 0,14 \text{ erg} = 0,14 \times 10^{-7} \text{ J}$$

Por lo tanto, el nivel cuántico se puede calcular empleando la ecuación de la partícula en la caja unidimensional (Ec. 3.5). Para una caja de 1 cm de longitud, tendremos

$$E_n / \text{erg} = \frac{(6,625 \times 10^{-27})^2}{8 \times 6,64 \times 10^{-24}} n^2 = 8,26 \times 10^{-31} \cdot n^2$$

Para el ejemplo en consideración,  $n^2 = \frac{0,14}{8,26 \times 10^{-31}} = 1,75 \times 10^{29} \Rightarrow n = 4,18 \times 10^{14}$

Este número es tan grande que la diferencia de energía entre dos niveles consecutivos del átomo de He en la caja de 1 cm cumple con:

$$E_m - E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \left(1 - \frac{m^2}{n^2}\right) = E_n \left(1 - \frac{m^2}{n^2}\right) \Rightarrow \left| \frac{E_m - E_n}{E_n} \right| = \left| 1 - \frac{(n+1)^2}{n^2} \right| \ll 1$$

Esta condición puede ser aplicada para establecer el principio de correspondencia de Bohr.

Si la diferencia entre dos niveles consecutivos relativo a cualquiera de ellos es menor que la unidad, entonces el sistema puede tratarse clásicamente, es decir,

$$\frac{\Delta E}{E} \ll 1 \tag{Ec. 3.9}$$

### Partícula en una caja tridimensional

La función de onda depende de las coordenadas espaciales  $x, y, z$ , de manera que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo tiene la forma  $\hat{H} \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$

El potencial de la partícula en la caja puede expresarse

$$V(x) \begin{cases} 0 & \forall 0 < x < L_1; \quad \forall 0 < y < L_2; \quad \forall 0 < z < L_3 \\ \infty & \forall x, y, z < 0; \quad x, y, z > L_1, L_2, L_3 \quad \text{respectivamente} \end{cases}$$

La función de onda puede escribirse como producto de funciones de onda en cada dirección, de manera que si  $X(x)$ ,  $Y(y)$  y  $Z(z)$  son estas funciones, debe cumplirse

$$\Psi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$$

Este producto está asociado con la independencia en las probabilidades. Luego, la probabilidad de hallar a la partícula con componentes sobre el eje  $x$ , resulta independiente de los valores de las probabilidades sobre las otras direcciones.

La energía total del sistema deberá escribirse como  $E = E_x + E_y + E_z$

Con

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \Psi(x, y, z)$$

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) X(x)Y(y)Z(z) = \left( Y(y)Z(z) \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + X(x)Z(z) \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + X(x)Y(y) \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} \right) = -\frac{2mE}{\hbar^2} X(x)Y(y)Z(z)$$

Introduciendo la separación de variables a este problema, conviene dividir esta ecuación por  $X(x)Y(y)Z(z)$  y reordenando

$$\left( \frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} \right) = -\frac{2mE}{\hbar^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} (E_x + E_y + E_z)$$

donde,

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} X(x) \quad ; \quad \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} = -\frac{2mE_y}{\hbar^2} Y(y) \quad ; \quad \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} = -\frac{2mE_z}{\hbar^2} Z(z)$$

Las contribuciones de la energía  $E_x$ ,  $E_y$ ,  $E_z$  deben cumplir con la Ec. 3.5,

$$E_x = n_1^2 \frac{\hbar^2}{2mL_1^2} \quad \text{con } n_1 = 1, 2, \dots; \quad E_y = n_2^2 \frac{\hbar^2}{2mL_2^2} \quad \text{con } n_2 = 1, 2, \dots; \quad E_z = n_3^2 \frac{\hbar^2}{2mL_3^2} \quad \text{con } n_3 = 1, 2, \dots$$

La energía total será

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right)$$

Las funciones de onda son

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{L_1}} \cdot \text{sen} \frac{n_1 \pi}{L_1} x \quad ; \quad Y(y) = \sqrt{\frac{2}{L_2}} \cdot \text{sen} \frac{n_2 \pi}{L_2} y \quad Z(z) = \sqrt{\frac{2}{L_3}} \cdot \text{sen} \frac{n_3 \pi}{L_3} z$$

La función de onda total

$$\Psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_1 L_2 L_3}} \cdot \text{sen} \frac{n_1 \pi}{L_1} x \cdot \text{sen} \frac{n_2 \pi}{L_2} y \cdot \text{sen} \frac{n_3 \pi}{L_3} z = \sqrt{\frac{8}{V}} \cdot \text{sen} \frac{n_1 \pi}{L_1} x \cdot \text{sen} \frac{n_2 \pi}{L_2} y \cdot \text{sen} \frac{n_3 \pi}{L_3} z$$

siendo  $V$  el volumen total de la caja. En el caso de una caja cúbica,

En el caso de una caja cúbica,  $L_1 = L_2 = L_3 = L$

$$E = \frac{\hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \tag{Ec. 3.10}$$

y

$$\Psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{V}} \cdot \text{sen} \frac{n_1 \pi}{L} x \cdot \text{sen} \frac{n_2 \pi}{L} y \cdot \text{sen} \frac{n_3 \pi}{L} z \tag{Ec. 3.11}$$

Obsérvese que ahora para un mismo nivel pueden existir varios estados, dependiendo de los valores de los números cuánticos.

**Problema 3.5:**

Calcule el número de estados y de niveles de energía en una caja cúbica en el intervalo.

$$0 < E < 16 \frac{\hbar^2}{2mL^2}$$

Obsérvese que ahora.  $0 < n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 < 16$

En la siguiente tabla se listan los valores posibles de la suma de los cuadrados de los números cuánticos y el número de estados por nivel.

**Tabla 3.2:** Transiciones electrónicas entre estados  $\pi$  en polienos simples.

$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$	Grado de degeneración (g)
1	1	1	3	1
2	1	1	6	3
1	2	1		
1	1	2		
2	2	1	9	3
2	1	2		
1	2	2		
2	2	2	12	1
3	1	1	11	3
1	3	1		
1	1	3		
3	2	1	14	6
3	1	2		
2	3	1		
2	1	3		
1	2	3		
1	3	2		

Luego, existen 6 niveles de energía en ese intervalo 17 estados o funciones de onda.

El grado de degeneración es el número de estado que poseen la misma energía. Este número, en la Tabla 3.2 se lista en la última columna.

Este sistema permite introducir una serie de definiciones importantes y que no deben llevar a confusión. Las mismas son las siguientes:

**Nivel:** se refiere a la energía del estado  $E_n$ . Está caracterizado por el número cuántico  $n$  en este caso,

**Estado:** está descrito por la función de onda  $\Psi$ . Por ejemplo, las funciones  $\Psi_{2,1,1}$ ;  $\Psi_{1,2,1}$  y  $\Psi_{1,1,2}$  poseen la misma energía. En consecuencia, hay tres estados.

**Degeneración:** se refiere al número de estado con la misma energía (se simboliza con la letra  $g$ )

**Densidad de energía:** describe al número de estados por unidad de energía

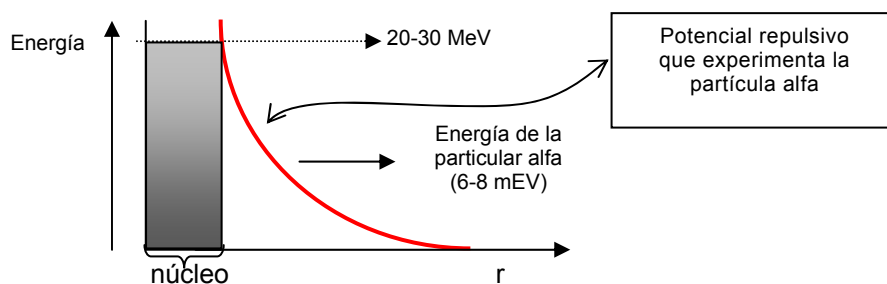
### Partícula en una caja de altura finita. Efecto túnel

Cuando el potencial que contiene a la partícula no es infinito, existe una cierta probabilidad que la partícula pueda superar este límite y que además penetre la pared. Si el ancho de la pared no es muy grande comparada con las dimensiones del sistema, puede ocurrir que la partícula escape de la caja sin alcanzar el valor del potencial que la contiene. Este fenómeno permite explicar fenómenos como el efecto túnel, de relevancia en muchas reacciones químicas y decaimiento radioactivo.

El concepto de *efecto túnel* se origina en los estudios sobre decaimiento radioactivo alfa a fines de la década de 1930. El núcleo atómico se puede asemejar a un pozo de altura finita (del orden de unos 20-30 MeV) donde se encuentran los nucleones (protones y neutrones) los que se pueden considerar como ocupando sus respectivos niveles de energía. Las paredes no son de profundidad infinita, sino que caen con una ley inversa con la distancia (potencial de Coulomb). Esta pared es la que vería una carga de prueba que se desee introducir en la región del espacio ocupado por los nucleones.

Igualmente, si una partícula escapase, debe alcanzar la altura del pozo (es decir, superar los 20-30 MeV) y este es el orden de la energía que debería medirse experimentalmente.

En la Fig. 3.8 se esquematiza un pozo de estas características.



**Figura 3.8:** Representación esquemática de barrera de energía potencial coulombica. La partícula  $\alpha$  es emitida con una energía menor que la altura de la barrera equivalente a la energía que tendría a una distancia mayor que el radio del núcleo.

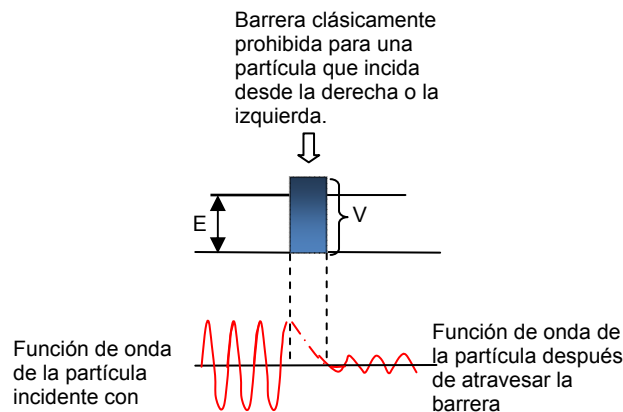
El decaimiento radioactivo con emisión de partículas alfa se caracteriza porque las energías de estas son del orden de 6-9 MeV, lo que puede explicarse admitiendo que la partícula alfa “aparece” con una energía menor que los, digamos, 30 MeV atravesando la barrera de potencial a través de un “túnel”. Este fenómeno fue la explicación más sencilla que pudo adelantarse aplicando los principios de la mecánica cuántica hacia fines de la década del 20. Este tratamiento fue propuesto por George Gamow (1904-1968), conocido físico y cosmólogo ruso, entre cuyos trabajos pioneros conformaron las bases de la teoría del Big Bang, y la predicción de la temperatura de 3 K como fondo de la radiación del universo.

El fenómeno consiste en el hecho que la partícula puede penetrar aquella región del espacio que está prohibida para una partícula clásica.

La explicación hay que buscarla en el comportamiento de la función de onda en los límites de la caja (de altura finita), que ahora no se anula como debiera ser el caso.

Clásicamente, una partícula que se mueve en una caja de altura finita si no tiene la energía suficiente, cuando colisiona contra la pared rebota. Si no existe disipación de energía (choques elásticos), la energía cinética se conserva. Pero si ahora se considera una partícula atómica, caracterizada por una cierta longitud de onda en un estado permitido, al alcanzar la pared (o barrera) de altura finita, *la penetra sin pérdida de energía*. La función de onda dentro de la barrera tiene un decaimiento exponencial, y si la amplitud de la función de onda en el límite exterior de la barrera no es nula, entonces existe una cierta probabilidad de hallar a la partícula fuera del pozo con la misma energía que tenía dentro del pozo. Esta probabilidad decrece con el ancho de la barrera. No existe un fenómeno equivalente en mecánica clásica.

En la Fig. 3.9 se esquematiza el proceso de una partícula libre alcanzando una pared (potencial) de altura finita.

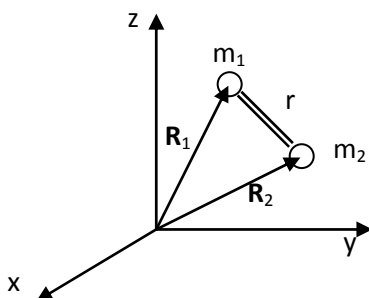


**Fig. 3.9:** Representación esquemática del efecto túnel. *La energía antes y después de atravesar la barrera es la misma. La amplitud de probabilidad se reduce después de experimentar el efecto túnel. En una aproximación sencilla la atenuación de esta probabilidad es exponencial en el interior de la barrera. Una partícula clásica no la atravesaría a menos que la energía E de la misma sea mayor que V, la altura de esta barrera. El efecto túnel se observa a nivel cuántico cuando  $E < V$*

Si bien la idea de este fenómeno fue de G. Gamow, fue Max Born quien comprendió que el efecto no quedaba reducido solo a los efectos nucleares. El efecto túnel es fenómeno central en el desarrollo moderno de las nanociencias y la nanotecnología.

## Rotor rígido

Este sistema está constituido por dos partículas de masa  $m_1$  y  $m_2$  separadas a la distancia  $r$ . Esta distancia  $r$  no varía durante el movimiento que realiza a partícula. En la Figura 21 se esquematiza este sistema.



**Figura 3.10:** En el rotor rígido, la posición instantánea de las partículas respecto del sistema de coordenadas de laboratorio se identifica con los vectores  $\mathbf{R}_1(x_1, y_1, z_1)$  y  $\mathbf{R}_2(x_2, y_2, z_2)$ . La distancia de separación entre las partículas de masa  $m_1$  y  $m_2$  no se altera en el marco de este modelo, independientemente de la velocidad de rotación del rotor rígido.



Si no existen campos externos,  $V=0$  y la función de Hamilton clásica toma la forma conocida

$$H = T = \frac{1}{2m_1}(p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2) + \frac{1}{2m_2}(p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2)$$

De manera similar a la discutida para el modelo de Bohr es posible separar los movimientos en aquellos correspondientes al centro de masas, que describe a una partícula de masa  $M=m_1+m_2$  localizada en el centro de masas del par a la distancia  $R_{CM}$  y los relativos al centro de masas (que describe a una partícula de masa reducida  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ , realizando sus movimientos alrededor de dicho centro de masas a la distancia constante  $r$ .

El resultado de esta separación se esquematiza en la Figura 22.

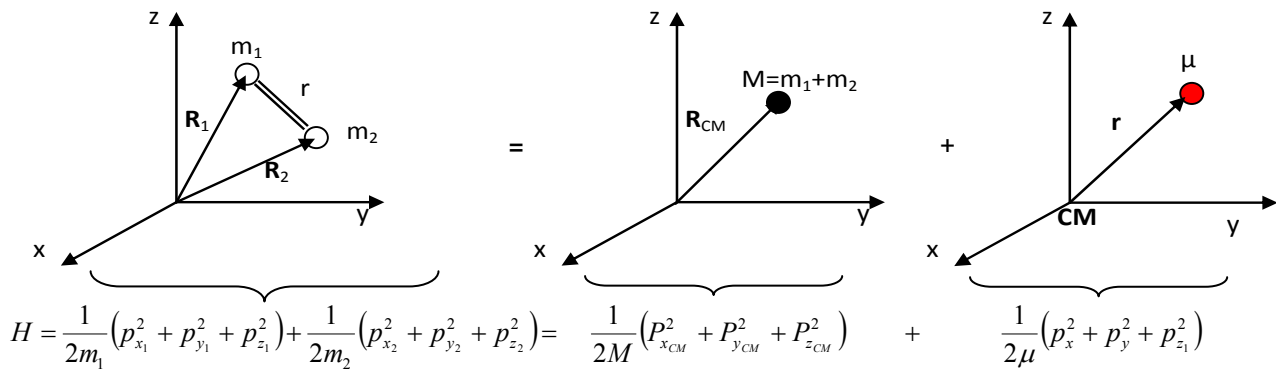


Figura 3.12: Esquema que describe el proceso de separación de movimientos en una partícula de masa  $M$  colocada en el centro de masas del par y el movimiento de la partícula de masa  $\mu$  realizando movimientos de rotación a la distancia  $r$  del centro de masas  $CM$ . Se indican las formas en que se separan las contribuciones en la función de Hamilton clásica.

La separación de variables permite escribir  $H = H_{CM} + H_{int}$  donde

$$H_{CM} = \frac{1}{2M}(p_{x_{CM}}^2 + p_{y_{CM}}^2 + p_{z_{CM}}^2) \quad y \quad H_{int} = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

En el lenguaje de operadores

$$\hat{H} = \hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{CM}^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$$

Donde hemos eliminado el subíndice en el operador  $\nabla$  que describe los movimientos internos o relativos al centro de masa.

La función de onda total del sistema puede escribirse como  $\Psi_T = \Psi_{CM} \cdot \Psi$  Luego,

$$\hat{H}\Psi_T = (\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int})\Psi_{CM}\Psi = E_T \cdot \Psi_T \Rightarrow E_T = E_{CM} + E$$

Donde  $E_{CM}$  es la energía del par vista desde el sistema de coordenadas del laboratorio. Su solución corresponde a un espectro continuo de energía si no existen campos externos o constricciones asociadas con el movimiento de la partícula, tal como se discutió en el caso de la partícula libre. Si esta se halla en una caja cúbica, las soluciones serán las que correspondan a la partícula en este espacio cuando no existen campos en el interior de la caja que contribuyan a la energía de la partícula.

Ahora nos interesa analizar el segundo término que describe los movimientos relativos al centro de masas.

El rotor rígido puede ser visualizado como una partícula de masa  $\mu$  describiendo movimientos de rotación alrededor del centro de masas siempre a la distancia  $r$ .

Debido a que ahora deben considerarse variables angulares, conviene trabajar en un sistema de coordenadas esférico (ver Figura 3.13).

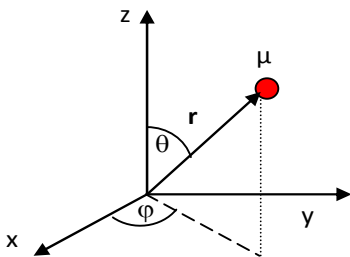


Figura 3.13: Coordenadas polares

El operador  $\nabla^2$  toma la forma (no se demostrará)

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Como  $r$  es constante, el operador se reduce a

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Luego, el operador de Hamilton que describe los movimientos internos se reduce a la siguiente expresión:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \quad \text{Ec. 3.13}$$

El término  $\mu \cdot r^2$  es el momento de inercia I de la molécula o partícula diatómica.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right]$$

Se puede apreciar que esta ecuación diferencial es la misma que describe el momento angular (Ec. 2.12-2.15). De manera similar, la función de onda depende de dos variables,  $\theta$  y  $\varphi$ . Las soluciones serán los polinomios asociados de Legendre (Ec. 2.19). Si la función de onda se escribe  $\Psi(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ .

La ecuación de Schrödinger, después de aplicar el mismo procedimiento que el visto previamente para el momento angular toma la forma

$$E \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \phi(\varphi) \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} m^2 \Theta(\theta) \phi(\varphi) \right] \quad \text{donde,} \quad \phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi}$$

Luego, para que esta ecuación coincida con la de Legendre, se debe cumplir

$$\left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \left( \frac{2I}{\hbar^2} E - \frac{1}{\sin^2\theta} m^2 \right) \right] \Theta(\theta) = 0 \quad \text{con} \quad \frac{2I}{\hbar^2} E = J(J+1)$$

Las soluciones en  $\Theta$  serán los polinomios asociados de Legendre ya discutidos, pero reemplazando la letra  $\ell$  por la letra J, que se emplea normalmente en espectroscopía rotacional. Luego,

$$\Theta(\theta) = P_J^m(\cos\theta) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \cdot \left( \frac{d^{J+m}(x^2-1)^J}{dx^{J+m}} \right)$$

La energía del rotor rígido está dada por

$$E = J(J+1) \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad \text{con} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad \text{Ec. 3.14}$$

Se define como constante rotacional B al siguiente parámetro.  $B = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I}$  Luego,  $E = J(J+1)B$

*Esta ecuación se empleará en el análisis de los espectros rotacionales y vibro-rotacionales.*

Las soluciones del problema del rotor rígido presentan degeneraciones. Se puede ver que la energía depende solamente del valor de J, pero no de m. Sin embargo para cada valor de J existen 2J+1 soluciones con la misma energía, que son los valores que toman los autovalores de las soluciones en  $\Phi(\phi)$ .

En la Figura 24 se esquematiza la distribución de niveles y estados para algunos valores de J. Podrá apreciarse que la energía entre estados crece cuadráticamente con J, y el número de estados crece como  $g=2J+1$ .

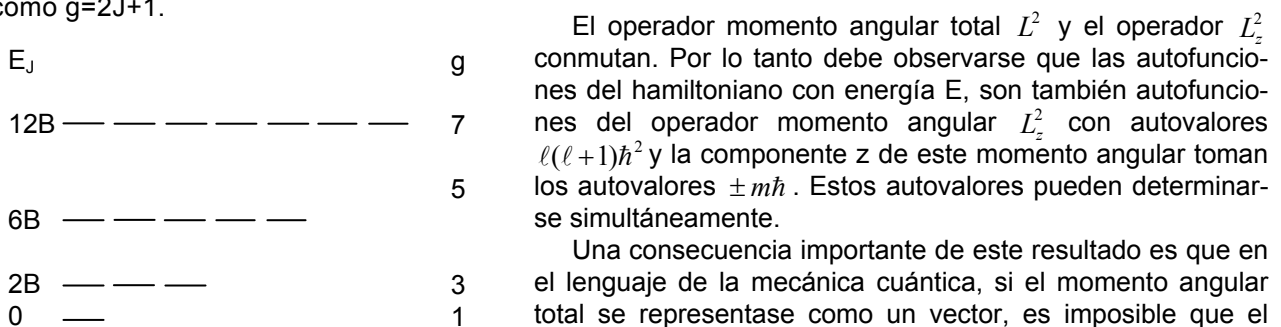


Fig. 3.14: Distribución de niveles en el rotor rígido y el grado de degeneración g por nivel.

La diferencia de energía entre dos estados J y J+1 se calcula a partir de la expresión compacta de la Ec. 69, esto es  $E = J(J+1)B$ . Como el rotor es rígido, la constante rotacional no cambia con la energía de rotación. Luego  $E(J+1) - E(J) = (J+1)(J+1+1)B - J(J+1)B = (2J+1) \cdot B$ . Esta relación se empleará más adelante en el capítulo de espectroscopía rotacional.

## El rotor en el plano

En este caso, el movimiento se realiza en un plano perpendicular al eje z (por conveniencia), en cuyo caso  $\theta = \pi/2$ . La ecuación de Schrödinger toma la forma

$$\hat{H}\Psi(\varphi) = E\Psi(\varphi) = E\Phi(\varphi) = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[ \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} \right] = m^2 \frac{\hbar^2}{2I} \Phi(\varphi) \quad \text{Ec. 3.15}$$

## Un poco de historia. El modelo vectorial del momento angular

En los textos de química general se suele representar el momento angular como un vector cuya longitud está dada por  $L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$

El hecho que la componente z del momento angular toma los valores  $\pm m\hbar$ , es posible una interpretación forzada de esta propiedad, en el que se introducen visualizaciones clásicas en los resultados de la mecánica cuántica.

El hecho que los operadores  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$  no conmutan, y tampoco lo hacen  $L_x$  y  $L_y$  con  $L^2$ , el momento angular en esta descripción vectorial debe realizar un movimiento de precesión describiendo un cono. El ángulo o la abertura del cono que recorre, no puede ser cualquiera. La proyección del momento angular genera los  $2\ell+1$  o  $2J+1$  valores que toma la componente  $L_z$  del momento angular.

Los valores positivos de  $m$  se asimilan a la rotación del vector según el sentido horario, mientras que los valores negativos en sentido opuesto.

Desde el punto de vista clásico, tanto  $L$  como sus componentes se pueden conocer exactamente. El vector  $L$  describe una trayectoria sobre una esfera.

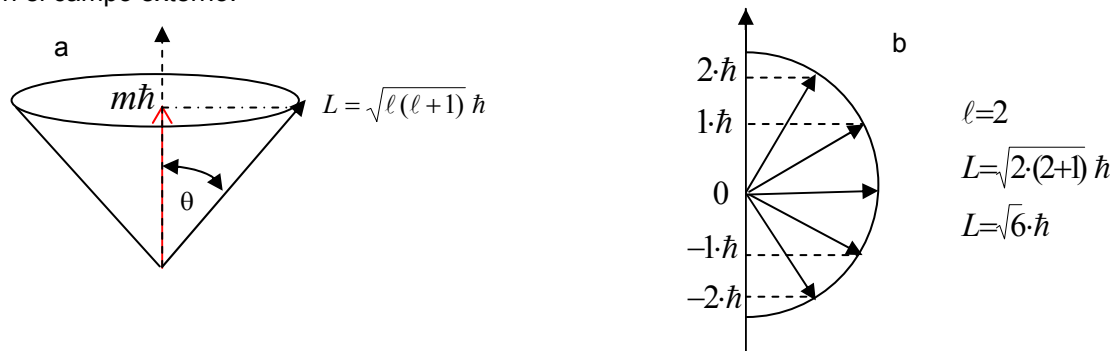
Esta visión no es posible en mecánica cuántica, donde el extremo del vector debería clásicamente realizar una trayectoria que se reduce a un círculo.

Estas consideraciones se conocen en la historia del desarrollo de la mecánica cuántica como la cuantización espacial del momento angular, y así sirvió de base para comprender las propiedades de átomos y moléculas en presencia de campos externos, eléctricos y/o magnéticos.

El efecto de un campo externo, genera una dirección en el espacio. Esto produce una ruptura en la degeneración y en consecuencia, mientras el campo esté presente, aparecen  $2\ell+1$  nuevos niveles o  $2\ell+1$  orientaciones del momento angular respecto del campo externo.

A medida que el número cuántico crece, la separación entre los conos concéntricos se hace cada vez menor, hasta que se cumplen las condiciones requeridas por el principio de correspondencia de Bohr.

La descripción vectorial del momento angular en tres dimensiones se puede representar según se esquematiza en las Figuras 24a y 24b, donde se ha elegido arbitrariamente la dirección del eje z como colineal con el campo externo.



**Figura 3.14:** (a) Representación vectorial asociada con el momento angular y de su proyección. Como  $L$  es mayor que cualquiera de sus proyecciones en la dirección z, la mecánica cuántica prohíbe que el momento angular sea colineal con esa dirección, debiéndose respetar un ángulo definido. (b) El momento  $L$  puede realizar un movimiento de precesión, tal como se esquematiza en el esquema (b) para un valor de  $\ell=2$ .

La figura 3.14b representa el corte de conos concéntricos con el mismo momento angular  $\ell=2$ . La orientación del momento angular no es arbitraria como se puede apreciar, a diferencia de lo que ocurre con un rotor clásico.

## Oscilador armónico unidimensional

Este sistema presenta mucho interés para distintos problemas de física y química molecular.

Por definición un oscilador armónico consiste de una partícula de masa  $m$  que realiza movimientos periódicos en una dirección sujeta a un potencial de recuperación descrito por la ley de Hooke,  $V(x) = \frac{1}{2}k \cdot x^2$ . La posición de equilibrio en este caso se toma como  $x=0$  por simplicidad.

Si la función de Hamilton clásica se escribe como  $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}k \cdot x^2$ , el operador de Hamilton toma la forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}k \cdot x^2$$

Si  $\Psi(x)$  es la función de onda correspondiente entonces,  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ . Luego,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} - (E - \frac{1}{2}k \cdot x^2)\Psi = 0 \quad \text{Ec. 3.16}$$

Es posible reescribir la Ec. 3.16 de la siguiente manera

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + (\alpha - \beta \cdot x^2)\Psi = 0 \quad \text{con} \quad \alpha = \frac{2m}{\hbar^2}E \quad \text{y} \quad \beta^2 = \frac{m}{\hbar^2}k$$

Introduciendo la variable adimensional  $\xi = \sqrt{\beta} \cdot x$ , la ecuación de Schrödinger toma la forma

$$\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - \xi^2\right)\Psi = 0 \quad \text{Ec. 3.17}$$

Esta ecuación diferencial puede llevarse a la conocida ecuación diferencial asociada de Hermite. Esta ecuación tiene la forma

$$\frac{d^2H_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH_n}{d\xi} + 2nH_n = 0 \quad \text{Ec. 3.18}$$

La función  $H_n$  ha sido muy estudiada, de manera que sus valores son conocidos en el campo de la matemática. En esta ecuación  $n = 0, 1, 2, \dots$ , todos números enteros.

Para convertir la expresión del hamiltoniano y llevarla a la forma de la ecuación diferencial de Hermite, se puede introducir la siguiente función

$$F_n(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi)$$

Derivándola dos veces, se obtienen

$$\frac{d^2F_n}{d\xi^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - \xi^2\right) \cdot F_n = 0 \quad \text{y} \quad \frac{d^2H_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH_n}{d\xi} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right)H_n = 0 \quad \text{Ec. 3.19}$$

Por comparación con la ecuación diferencial asociada de Hermite se debe verificar

$$2n = \frac{\alpha}{\beta} - 1 \Rightarrow E = \left(n + \frac{1}{2}\right)h \cdot \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{Ec. 3.20}$$

El término  $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$  describe la frecuencia ( $\nu$ ) del movimiento oscilatorio armónico.

Luego, la Ec. 3.20 toma la forma

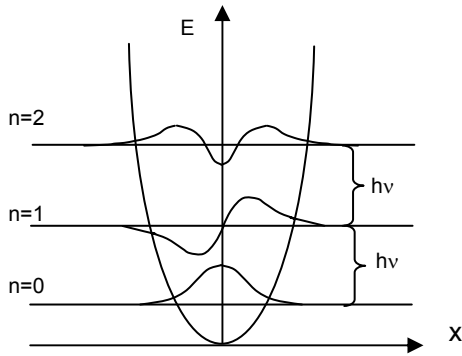
$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)h \cdot \nu \quad \text{Ec. 3.21}$$

Para  $n=0$ , el oscilador tiene un valor mínimo de energía dado por  $E = \frac{1}{2}h \cdot \nu$ . Los niveles de energía en este modelo están equiespaciados.

La función de onda debe estar normalizada. Luego  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ . La función de onda normalizada es

$$\Psi_n(\xi) = \left( \frac{\sqrt{\beta}}{2^n \cdot n!} \right)^{1/2} H_n(\xi) \cdot e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad \text{Ec. 3.22}$$

Las soluciones de este modelo se presentan en la Fig. 3.15,



**Figura 3.15:** Representación esquemática de las soluciones del oscilador armónico para algunos valores del número cuántico n. La parábola representa el comportamiento del potencial de Hooke. Las líneas horizontales indican esquemáticamente la posición de los niveles de energía que están equiespaciados y las curvas las funciones de onda resultantes para estos niveles

### Fórmula de recurrencia para el cálculo de los polinomios de Hermite.

Los polinomios de Hermite se calculan de manera sencilla conociendo que

$$H_0(\xi) = 1,$$

$$H_1(\xi) = 2\xi,$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2.$$

Desde el punto de vista matemático, estas relaciones se obtienen a partir de la ecuación de recurrencia

$$\xi \cdot H_n = n H_{n-1} + \frac{1}{2} H_{n+1} \quad \text{Ec. 3.23}$$

Para n=0, la función de onda toma la forma (es real)

$$\Psi_0(\xi) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

La función densidad de probabilidad es una gaussiana y no presenta nodos.

Para n=1,

$$\Psi_1(\xi) = \frac{\Psi_0(\xi)}{\sqrt{2}} \xi = \frac{\beta}{\sqrt{2\pi}} \cdot \xi \cdot e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

Esta función presenta un nodo en  $\xi=0$ . Para n=2

$$\Psi_2(\xi) = \frac{1}{\sqrt{8}} \Psi_0(\xi) \cdot 2(\xi^2 - 2) = \frac{\beta}{\sqrt{8\pi}} \cdot 2(\xi^2 - 2) \cdot e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

Esta función presenta dos nodos en  $\xi^2 = 2$ .

Las funciones de onda del mismo hamiltoniano, deben respetar la condición de ortogonalidad.

#### Problema 3.6:

Verificar que las funciones de onda del oscilador armónico son ortogonales.

Por simplicidad llamaremos trabajaremos con las dos primeras funciones de estado. Para realizar esta demostración debemos evaluar la siguiente integral. Llamaremos N0 y N1 a las constantes de normalización asociada.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1^*(\xi) \Psi_0(\xi) d\xi = N_1^* N_0 \int_{-\infty}^{\infty} H_1^*(\xi) H_0(\xi) \cdot e^{-\xi^2} d\xi$$

Reemplazando las funciones respectivas en la integral, 
$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1^*(\xi) \Psi_0(\xi) d\xi = N_1^* N_0 \int_{-\infty}^{\infty} \xi e^{-\xi^2} d\xi$$

Esta integral es idénticamente nula pues su integrando es el producto de una exponencial es par y la variable  $\xi$  que es impar.

#### Problema 3.7:

Verificar que el valor de la posición es:  $\langle x \rangle = 0$

Para demostrar que el valor promedio de la posición del oscilador armónico es cero, debemos escribir (debemos sustituir x por la variable  $\xi$ ).

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^* \xi \Psi_n d\xi$$

Introduciendo la relación de recurrencia dada por la Ec. 3.23,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^*(\xi) \xi \Psi_n(\xi) d\xi = N_n^* N_n \int_{-\infty}^{\infty} H_n^*(\xi) \cdot \xi \cdot H_n(\xi) \cdot e^{-\xi^2} d\xi = n N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n^* H_{n-1} d\xi + \frac{1}{2} N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n^* H_{n+1} d\xi$$

Por la condición de ortogonalidad, las dos integrales son nulas. Luego,  $\langle x \rangle = 0$ .

**Problema 3.8:**

Verificar que  $\langle x^2 \rangle = E_n/k$

Nuevamente debe plantearse

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^* x^2 \Psi_n d\xi = N_n^* N_n \int_{-\infty}^{\infty} H_n^*(\xi) \cdot \xi^2 \cdot H_n(\xi) \cdot e^{-\xi^2} d\xi$$

Debe reescribirse el integrando de la siguiente forma recordando que los polinomios de Hermite son reales,

$$N_n^* N_n \int_{-\infty}^{\infty} \xi H_n(\xi) \cdot \xi \cdot H_n(\xi) \cdot e^{-\xi^2} d\xi = N_n^* N_n \int_{-\infty}^{\infty} (n \cdot H_{n-1} + \frac{1}{2} H_{n+1})^2 \cdot e^{-\xi^2} d\xi$$

Los únicos términos que sobrevienen son

$$\langle \xi^2 \rangle = n^2 \cdot N_n^* N_n \int_{-\infty}^{\infty} (H_{n-1} H_{n-1} e^{-\xi^2} d\xi) + \frac{1}{4} N_n^* N_n \int_{-\infty}^{\infty} H_{n+1} H_{n+1} \cdot e^{-\xi^2} d\xi$$

Donde se tuvo en cuenta que las autofunciones están normalizadas. Luego,

$$\langle \xi^2 \rangle = n^2 \cdot \frac{N_n^2}{N_{n-1}^2} + \frac{1}{4} \frac{N_n^2}{N_{n+1}^2} = n^2 \frac{2^{n-1} (n-1)!}{2^n n!} + \frac{1}{4} \frac{2^{n+1} (n+1)!}{2^n n!} = \frac{n}{2} + \frac{1}{2} (n+1) = n + \frac{1}{2}$$

Luego, recordando que

$$\langle \xi^2 \rangle = \beta \cdot \langle x^2 \rangle = \frac{2\pi}{h} \sqrt{m \cdot k} \cdot \langle x^2 \rangle = n + \frac{1}{2}$$

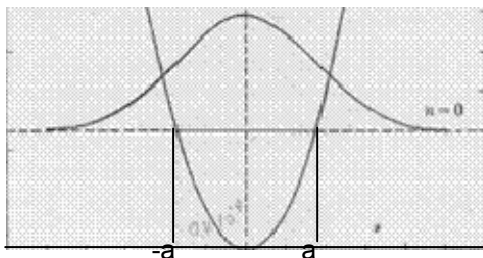
Si se multiplica y divide por k, y se introduce la frecuencia del oscilador, se obtiene

$$\langle x^2 \rangle = \frac{n + \frac{1}{2}}{\beta} = \frac{\left(n + \frac{1}{2}\right) h \nu}{k} = \frac{E_n}{k}$$

**Problema 3.9:**

Calcular en el estado n=0 la probabilidad de hallar al sistema fuera de los puntos de retorno clásicos ( $\pm a$ ) del oscilador.

Consideremos el esquema siguiente, que representa el comportamiento de la función de onda en su estado de menor energía



Los puntos de retorno del oscilador clásico son donde la energía potencial es máxima (y la energía cinética es mínima). Clásicamente, el oscilador no puede encontrarse a distancias mayores que +a o menores que -a.

Esta situación no se presenta en el oscilador cuántico, donde existe una probabilidad finita de hallar al oscilador fuera de esos límites. La probabilidad de hallar al oscilador entre -a y a está dada por

$$\int_{-a}^a \Psi_0 \Psi_0 d\xi = 2 \frac{\beta}{\pi} \int_{-\xi_a}^{\xi_a} e^{-\xi^2} d\xi = erf(\xi_a) \quad \text{con} \quad \xi_a = \sqrt{\beta} \cdot a = \frac{a}{\sqrt{2 \langle x^2 \rangle}}$$

La energía clásica es  $E = \frac{1}{2} k \cdot a^2$  y cómo debe coincidir con el valor  $E = k \langle x^2 \rangle$ , entonces  $\xi a = 1$ .

Por lo tanto, la probabilidad de hallar el sistema entre los límites indicados, y recordando la definición de la función error de una variable aleatoria x,

$$erf(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-x}^x e^{-x^2} dx$$

Esta integral se presenta en tablas y es muy empleada en estudios estadísticos. Para x=1, erf(1)=0,84.

$$\int_{-1}^1 \Psi_0 \Psi_0 d\xi = 2 \frac{\beta}{\pi} \int_{-1}^1 e^{-\xi^2} d\xi = erf(1) \cong 0,84$$

Luego, fuera de estos límites

$$P(x > |a|) = 1 - 2 \frac{\beta}{\pi} \int_{-1}^1 e^{-\xi^2} d\xi = 1 - \text{erf}(1) \cong 0,16$$

Es decir, la probabilidad de hallar al oscilador fuera de los límites clásicos será del orden del 16%, sin que cambie la energía total del sistema. Este comportamiento puede ser interpretado como una manifestación del efecto túnel presente en el oscilador armónico.

## CAPITULO 4

# Átomo de de hidrógeno. Átomos multielectrónicos

Si bien el átomo de hidrógeno es un sistema que se adecua a los problemas que tienen solución exacta, como los vistos en el Capítulo 3, se le tratará en esta sección por la importancia que presentan sus resultados en la construcción de los estados electrónicos de átomos y moléculas.

La función de Hamilton de este sistema, y después de la separación de movimientos del centro de masas y los relativos a este centro toma la forma

$$H = \frac{1}{2M}(P_{x_{CM}}^2 + P_{y_{CM}}^2 + P_{z_{CM}}^2) + \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \quad \text{Ec. 4.1}$$

Donde M es la masa total del núcleo y el único electrón y  $\mu$  la masa reducida el par electrón-núcleo. A partir de esta, el hamiltoniano se puede escribir

$$\hat{H} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{CM}^2 \right] + \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \quad \text{Ec. 4.2}$$

El primer término entre corchetes describe a una partícula de masa M moviéndose como un todo en ausencia de campos externos. Este problema corresponde a la de la partícula libre. El segundo término es el que nos interesa, describe el movimiento de una seudopartícula de masa  $\mu$  sometida a un potencial de origen electrostático, es decir:

$$V = -\frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Para el átomo de H, Z=1.

Al igual que lo visto en otros casos, la función de onda total es el producto de la correspondiente al sistema como un todo ( $\Psi_{CM}$ ) cuya solución ya conocemos, y la que nos interesa estudiar ( $\Psi$ ), ya que describe el movimiento del electrón en el átomo de hidrógeno.

La ecuación de Schrödinger para describir al átomo de H corresponde al segundo término en la Ec. 4.2.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi - (E - V)\Psi = 0$$

Debido a que el potencial de Coulomb tiene simetría esférica, conviene expresar al operador de Hamilton en coordenadas esféricas o polares.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi - (E - V)\Psi = 0 \quad \text{con} \quad \nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

La función de onda depende de las tres variables, r,  $\theta$  y  $\varphi$ . Estos movimientos pueden tratarse separadamente, de manera que  $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\phi(\varphi)$ .

El término R(r) está asociada con la función de onda radial del problema, el producto  $\Theta(\theta)\phi(\varphi)$ , con las variables angulares y está asociada a la descripción del momento angular del electrón en sus estados estacionarios. Esta contribución en el átomo de H corresponderá al momento angular orbital, cuyas soluciones fueron tratadas previamente.

Sustituyendo esta función en la ecuación de Schrödinger

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + V \right\} R(r)\Theta(\theta)\phi(\varphi) = ER(r)\Theta(\theta)\phi(\varphi) \quad \text{Ec. 4.3}$$

Distribuyendo, operando y dividiendo por  $R(r)\Theta(\theta)\phi(\varphi)$ , se obtiene

$$\frac{1}{R(r)} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\phi(\varphi)} \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 \phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = 0$$



Esta ecuación, después de multiplicar por  $r^2$  la ecuación puede escribirse en forma compacta de la siguiente manera,

$$F(r) + G(\theta, \varphi) = 0 \quad \text{o también} \quad F(r) = -G(\theta, \varphi) = \lambda \quad \text{Ec. 4.4}$$

Recuérdese que las variables  $r$ ,  $\theta$  y  $\varphi$  son independientes y, estas expresiones solo dependen del parámetro  $\lambda$ . El primer término contiene todos los términos que dependen de  $r$ . Así,

$$F(r) = \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2$$

El segundo, toma la forma

$$G(\theta, \varphi) = \frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\phi(\varphi)} \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 \phi(\varphi)}{\partial \varphi^2}$$

La segunda ecuación diferencial toma la forma de la ecuación diferencial asociada de Legendre si se verifica que  $\lambda = \ell(\ell+1)$ , donde  $\ell$  toma valores 0, 1, 3... etc. En efecto,

Luego

$$\frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\phi(\varphi)} \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 \phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + \lambda = 0$$

$$\frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\phi(\varphi)} \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 \phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + \ell(\ell+1) = 0$$

Que es idéntica a la expresión ya vista previamente

$$\left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \left( \ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) Y(\theta, \varphi) \right] = 0 \quad \text{si} \quad Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\phi(\varphi) \quad \text{y} \quad \frac{\partial^2 \phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = -m^2 \phi(\varphi)$$

Por lo tanto las soluciones de esta parte de la ecuación de Schrödinger para el átomo de H ya es conocida. Las soluciones son los polinomios asociados de Legendre  $\theta$  ( $P_\ell^m(\cos\theta)$ ) para la componente  $\theta$  y  $\phi(\varphi) = \exp(\pm im\varphi)$  para  $\varphi$ .

*Obsérvese que en este tratamiento, las soluciones del momento angular no dependen de la energía del sistema.*

Ahora debe considerarse la ecuación diferencial que depende de  $r$ . Se la llama la ecuación de onda radial del átomo.

Así

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 - \ell(\ell+1) = 0$$

Reordenando

$$\frac{1}{r^2} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) = 0$$

Esta ecuación, por simple reordenamiento, se lleva a la forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \left( E + \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right) \frac{2\mu}{\hbar^2} = 0$$

De manera equivalente

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) - \left( E + \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right) R(r) = 0 \quad \text{Ec. 4.5}$$

Introduciendo el potencial efectivo  $V_{ef}$ , el término  $\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$  juega un papel equivalente a un potencial resultante de la contribución del momento angular. Así,

$$V_{ef} = -\frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad \text{Ec. 4.6}$$

Para  $\ell=0$ , el potencial efectivo coincide con el correspondiente al de atracción electrón-núcleo. El segundo término da cuenta de la contribución de la fuerza centrífuga. Para valores  $\ell$  suficientemente altos, la fuerza centrífuga tiende a contrabalancear a la fuerza atractiva y el electrón tiende a experimentar una atracción neta relativamente menor que para  $\ell=0$ .

La Ec. 4.5 debe analizarse para los casos donde  $E < 0$  y  $E > 0$ . Las soluciones para  $E > 0$  corresponde a un espectro continuo de autovalores, que son compatibles con la ionización del átomo de hidrógeno.

Analizaremos únicamente el caso a:  $E < 0$

Esta ecuación se puede llevar a una equivalente muy estudiada en la literatura matemática. Esta es la conocida ecuación diferencial asociada de Laguerre, que tiene la forma

$$x \frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2} + (\beta + 1 - x) \frac{\partial u(x)}{\partial x} + (\alpha - \beta)u(x) = 0$$

La ecuación original se puede llevar a la previa si se introducen las siguientes expresiones ( $Z=1$ )

$$E = -\frac{\mu e_0^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad y \quad r = \frac{\varepsilon_0 h^2 n}{2\pi\mu e_0^2} x$$

En esta última expresión puede identificarse el radio de la órbita del modelo de Bohr,  $a_0$ . Por lo tanto,  $r$  puede escribirse de una manera conveniente como

$$r = \frac{na_0}{2} x, \quad \text{con} \quad a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi\mu e_0^2}$$

Así, la ecuación adopta la forma

$$\frac{\partial^2 R(x)}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial R(x)}{\partial x} + \left( -\frac{1}{4} + \frac{n}{x} - \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} \right) R(x) = 0$$

Definiendo  $R = u(x) \cdot x^\ell e^{-\frac{x}{2}}$  se obtiene la siguiente ecuación diferencial que se compara con la de Laguerre.

$$\text{Para ello se deben cumplir,} \quad x \frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2} + (2\ell + 2 - x) \frac{\partial u(x)}{\partial x} + (n - \ell - 1)u(x) = 0$$

$$\beta + 1 = 2\ell + 2 \quad y \quad \alpha - \beta = n - \ell - 1$$

La ecuación diferencial asociada de Legendre tiene solución si se cumple

$$\alpha - \beta \geq 0 \quad y \quad \text{enteros} \Rightarrow n - \ell - 1 \geq 0 \Rightarrow n \geq \ell + 1$$

Atento a que  $\ell=0, 1, 2, \dots$  etc, resulta que  $n$  toma valores  $n=1, 2, 3, \dots$

Este número entero, que define la energía del sistema recibe el nombre de número cuántico principal, mientras que el número  $\ell$ , que define la magnitud del momento angular (orbital) se denomina número cuántico secundario, mientras que al tercero,  $m$ , se le llama número cuántico magnético.

La energía del estado  $n=1$ ,  $E = -\frac{\mu e_0^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = 2,179 \times 10^{-18} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$ , que coincide con la expresión deducida por Bohr.

La diferencia entre este tratamiento y el de Bohr radica en que es necesario dejar de lado la idea de órbita como la región donde debería encontrarse al electrón, y reemplazarla por la idea de la probabilidad de hallarlo en alguna región del espacio con la energía  $E$ .

Las soluciones de la ecuación diferencial de Laguerre están descritas en la literatura matemática por lo que se omitirá su análisis. Estos polinomios se representan con la notación  $u(x) = L_{n+\ell}^{2\ell+1}(x)$ . La función de onda radial  $R(r)$  normalizada, tiene la expresión general (El polinomio se expresa en valor absoluto, para que  $R$  sea positiva por practicidad, ya que la función de onda puede ser positiva, negativa y/o compleja)

$$R(r) = N \cdot \left( \frac{2r}{n \cdot a_0} \right)^\ell e^{-\frac{r}{na_0}} \left| L_{n+\ell}^{2\ell+1} \left( \frac{2r}{n \cdot a_0} \right) \right| \quad y \quad N = \sqrt{\left( \frac{2}{n \cdot a_0} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^{3/2}}} \quad \text{Ec. 4.6}$$

### Átomos hidrogenoides

Como discutimos con el tratamiento de Bohr, estos átomos son isoelectrónicos con el átomo de H pues poseen núcleos con distinta carga nuclear  $Z$  y pero un solo electrón.

Las soluciones radiales para este tipo de sistema son similares a las discutidas en el átomo de H, pero ahora debe introducirse la carga nuclear.

$$R(r) = \sqrt{\left( \frac{2Z}{n \cdot a_0} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^{3/2}}} \cdot \left( \frac{2Zr}{n \cdot a_0} \right)^\ell e^{-\frac{Zr}{na_0}} \left| L_{n+\ell}^{2\ell+1} \left( \frac{2Zr}{n \cdot a_0} \right) \right|$$

Las soluciones angulares son las mismas que las halladas para el átomo de H.

Las energías de los distintos niveles toma la forma,

$$E_Z = -\frac{Z^2 \mu_Z e_0^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = \frac{Z^2 \mu_Z}{\mu} E_H \quad \text{Ec. 4.7}$$

EH es la energía del átomo de H en el n-ésimo nivel,  $\mu Z$  es la masa reducida del sistema electrón-núcleo con carga Z y EZ es la energía correspondiente. En términos de la energía del átomo de H en su estado fundamental,

$$E_Z / eV = -\frac{Z^2 \mu_Z}{\mu} \frac{13,6}{n^2} \quad \text{Ec. 4.8}$$

Debido a las diferencias de masas entre el núcleo y el electrón, una buena aproximación es considerar que la relación de las masas reducidas es aproximadamente 1.

$$\frac{\mu_Z}{\mu} \approx 1$$

por lo que es frecuente emplear esta expresión como base para distintas aproximaciones que se emplean en el tratamiento de la estructura electrónica del átomo.

$$E_Z / eV \cong -Z^2 \frac{13,6}{n^2} \quad \text{Ec. 4.9}$$

### Propiedades de las funciones de onda del átomo de hidrógeno

La ecuación de Schrödinger, tal como fue planteada, no tiene en cuenta efectos relativistas asociados con el electrón. Esta es una de las razones por las cuales el estado de los electrones se caracterizan por tres números cuánticos, n,  $\ell$  y m, y la causa por no existe contribución del momento angular orbital a la energía del sistema. Todos los estados que posean el mismo número cuántico n (esto es la misma energía en este nivel de tratamiento) están degenerados, a pesar de poseer diferentes momentos angulares asociados para las distintas soluciones.

Las soluciones radiales para los primeros niveles se listan en la Tabla 4.1

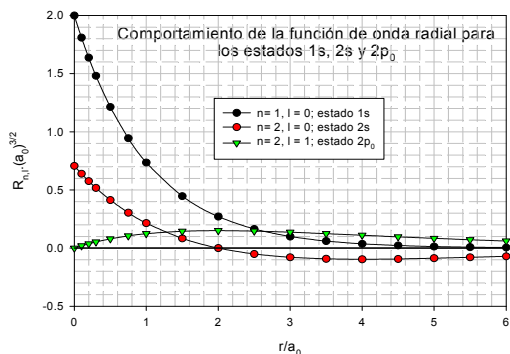
**Tabla 4.1:** Funciones de onda radiales para un átomo de carga nuclear Z. Las funciones de onda están tomadas del texto Quantum Chemistry, de H. Eyring, J. Walter and G. Kimball, 14th Ed, 1967. A estas funciones de onda se las denomina *orbitales*, y dependiendo de los valores de los números cuánticos n,  $\ell$ , m, reciben los nombres de orbitales s, p, d, f, etc. Los nodos indicados con (\*) se observan en la componente angular de la función de onda total. Cada nivel de energía permite tantas funciones de onda orbitales como  $2\ell+1$ .

N	$\ell$	Nombre de la función orbital	R( $\rho$ ) con $\rho = Z \frac{r}{a_0}$	Número de nodos	Energía $E_Z = \frac{Z^2 \mu_Z}{\mu} \frac{E_H}{n^2}$
1	0	1s	$R_{1,0} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\rho}$	0	$E_Z = \frac{Z^2 \mu_Z}{\mu} E_H$
2	0	2s	$R_{2,0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} (2-\rho) e^{-\frac{\rho}{2}}$	1	$E_Z = \frac{Z^2 \mu_Z}{\mu} \frac{E_H}{4}$
	1	2p	$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}}$	1*	
3	0	3s	$R_{3,0} = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} (27-18\rho+2\rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}}$	2	$E_Z = \frac{Z^2 \mu_Z}{\mu} \frac{E_H}{9}$
	1	3p	$R_{3,1} = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} (6\rho-\rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}}$	2*	
	2	3d	$R_{3,2} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}}$	2*	

El comportamiento de las funciones radiales son sencillas de representar.

En la Fig. 4.2 se representa  $(a_0)^{\frac{3}{2}} R_{n,\ell}(\rho)$  versus  $\rho=r/a_0$  para R1,0, R2,0 y R2,1. Estas funciones a representadas son respectivamente,

$$2e^{-\rho} \quad ; \quad \frac{1}{2\sqrt{2}}(2-\rho)e^{-\frac{\rho}{2}} \quad \text{y} \quad \frac{1}{2\sqrt{6}}\rho e^{-\frac{\rho}{2}}$$



**Fig. 4.2:** Comportamiento de las componentes radiales de las funciones orbitales 1s, 2s y 2p. Observar que existe una probabilidad definida de hallar los electrones en la posición del núcleo, por lo que debe existir acoplamiento entre las funciones orbitales del tipo s con la función de onda que describa a las partículas nucleares.

Las soluciones angulares requieren un análisis más detallado. En la siguiente tabla se listan las funciones para algunos valores de  $\ell$  y  $m$ . Estas soluciones se pueden representar en el espacio complejo y en el espacio real, tal como se esquematiza a continuación.

$\Theta(\theta)\phi(\varphi)$	Geometría de las soluciones (reales o complejas)	Combinación para generar soluciones reales
<p><b>Estado <math>\ell=0, m=0</math></b></p> $\frac{1}{\sqrt{2}}$ <p>Solución real, simetría esférica, sin plano nodal</p>	<p>Estado <math>\ell=0, m=0</math></p>	<p>Orbitales 1s <math>\ell=0, m=0</math></p>
<p><b>Estado con <math>\ell=1, m=0</math></b></p> $\frac{\sqrt{3}}{2} \cos \theta$ <p>Solución real, simetría esférica, un plano nodal</p>	<p>Estado con <math>\ell=1, m=0</math></p>	<p>Orbital 2pz con <math>\ell=1</math></p>
<p><b>Estado con <math>\ell=1, m=1</math></b></p> $\frac{\sqrt{3}}{4} \sin \theta \cdot e^{i\varphi}$ <p>Solución compleja, un plano nodal</p>	<p>Estado con <math>\ell=1, m=\pm 1</math></p>	<p>Orbitales 2px y 2py con <math>\ell=1</math></p> $\frac{\sqrt{3}}{4} \sin \theta \cdot \sin \varphi$ $\frac{\sqrt{3}}{4} \sin \theta \cdot \cos \varphi$
<p><b>Estado con <math>\ell=2, m=0</math></b></p> $\frac{\sqrt{5}}{8} (3 \cos^2 \theta - 1)$ <p>Solución real. Dos planos nodales</p>	<p>Estado con <math>\ell=2, m=0</math></p>	<p>Estado 3dz2 con <math>\ell=2, m=0</math></p>
<p><b>Estado con <math>\ell=2, m=1</math></b></p> $\frac{\sqrt{15}}{4} \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot e^{i\varphi}$ <p>Solución compleja. Dos planos nodales</p>	<p>Estado con <math>\ell=2, m=1</math></p>	<p>Orbital con <math>\ell=2</math></p>
<p><b>Estado con <math>\ell=2, m=2</math></b></p> $\frac{\sqrt{15}}{16} \sin^2 \theta \cdot e^{2i\varphi}$ <p>Solución compleja. Dos planos nodales</p>	<p>Estado con <math>\ell=2, m=2</math></p>	

El momento angular orbital se asimila clásicamente a una partícula girando alrededor de su centro de masas, lo que sirve de base para la interpretación vectorial del momento angular  $\mathbf{L}$  en átomos.

Las funciones de onda del átomo de hidrógeno y átomos hidrogenoides serán las que resulten de realizar las siguientes multiplicaciones

$$\Psi_{n,\ell,m} = R_{n,\ell} \cdot \Theta_{\ell,m} \phi_m$$

En la Tabla 7 se designan las orbitales en función de sus números cuánticos

**Tabla 4.3:** Designación general de las funciones de onda. A partir de  $n=4$ , aparecen los estados electrónicos con  $\ell=3$ , denominados estados f, con un grado de degeneración 7.

Función de onda	n	$\ell$	m	Orbital
$\Psi_{n,\ell,m}$	cualquiera	0	0	s
			1	0
		1		$p_1$
		-1		$p_{-1}$
		2	0	$d_0$
			+1	$d_1$
			+2	$d_2$
			-1	$d_{-1}$
			-2	$d_{-2}$

Obsérvese que algunas de las soluciones en  $\Phi_m$  son complejas (por ejemplo,  $p_1, p_{-1}, d_1, etc$ ), pero otras no ( $s, p_0, d_0, etc$ ).

Sin embargo es posible obtener soluciones reales generando combinaciones lineales entre soluciones de la misma energía para obtener representaciones adecuadas para describir el enlace químico de una manera convencional.

Por ejemplo, consideremos las soluciones  $\Psi_{2,1,-1} = R_{2,1} \cdot \Theta_{1,-1} \phi_{-1}$  y  $\Psi_{2,1,1} = R_{2,1} \cdot \Theta_{1,1} \phi_1$

Estas funciones pueden escribirse de la siguiente manera

$$\Psi_{2,1,-1} = R_{2,1} \cdot \Theta_{1,-1} (\cos \varphi - i \sin \varphi) = A - iB \quad y \quad \Psi_{2,1,1} = R_{2,1} \cdot \Theta_{1,1} (\cos \varphi + i \sin \varphi) = A + iB$$

Estas ecuaciones se pueden sumar y restar. La suma y resta de dos funciones de onda nos debe generar dos nuevas funciones de onda. Estas operaciones conducen a las funciones que se denominan  $p_x$  y  $p_y$ . Así,

$$p_x = \Psi_{2,1,1} + \Psi_{2,1,-1} = 2R_{2,1} \cdot \Theta_{1,-1} \sin \varphi \quad y \quad p_y = \Psi_{2,1,1} - \Psi_{2,1,-1} = 2i R_{2,1} \cdot \Theta_{1,-1} \sin \varphi$$

Esta nuevas combinaciones genera un conjunto de funciones de onda que no son autofunciones del operador  $L_z$  pero son de mucha utilidad para describir el enlace químico. Estas combinaciones solamente indican que la componente angular de las funciones de onda tienen sus máximos en las direcciones x, y, z. Estas funciones deben estar normalizadas

$$p_x = N(\Psi_{2,1,-1} + \Psi_{2,1,1}) \quad p_y = N(\Psi_{2,1,1} - \Psi_{2,1,-1}) \quad p_z = \Psi_{2,1,0}$$

La constante de normalización de las dos primeras combinaciones vale  $N = \frac{1}{\sqrt{2}}$

### Distribución de la densidad electrónica

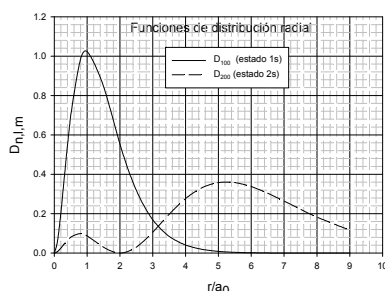
A partir del conocimiento de las funciones de onda es posible obtener la expresión de la función densidad de probabilidad  $\Psi_{n,\ell,m}^* \Psi_{n,\ell,m}$ . En consecuencia la probabilidad de hallar al electrón en una región comprendida en un casquete esférico limitado entre  $r$  y  $r+dr$  se calcula multiplicando la función densidad de probabilidad por el volumen de dicho casquete esférico

$$dP_{n,\ell,m}(r) = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \Psi_{n,\ell,m}^* \Psi_{n,\ell,m} dr$$

La probabilidad por unidad de intervalo  $Dn/\ell/m$  será  $D_{n,\ell,m} = \frac{dP_{n,\ell,m}(r)}{dr} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \Psi_{n,\ell,m}^* \Psi_{n,\ell,m}$

Así, para el estado 1s tendremos  $D_{100}(r) = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \Psi_{1,0,0}^* \Psi_{1,0,0} = 4 \cdot r^2 \cdot \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{r}{a_0}}$

En la Fig. 4.3 se representa la dependencia de  $D_{100}$  y  $D_{200}$  como función  $r/a_0$ . Se observa que la misma presenta un máximo para  $r=a_0$ , lo que puede demostrarse derivando respecto de  $r$  la función  $D_{100}$  e igualando a cero.



**Figura 4.3:** Comportamiento de las componentes radiales de las funciones orbitales 1s, 2s y 2p. Observar que existe una probabilidad definida de hallar los electrones en la posición del núcleo, por lo que debe existir acoplamiento entre las funciones orbitales del tipo s con la función de onda que describa a las partículas nucleares.

### Espín del electrón. Momento angular orbital y momento angular total

El tratamiento de Schrödinger del átomo de hidrógeno no diferencia las energías de estados con el mismo valor de  $n$  y diferentes momentos angulares. Por este motivo, los estados 2s, 2p-1, 2p0 y 2p1 son estados degenerados.

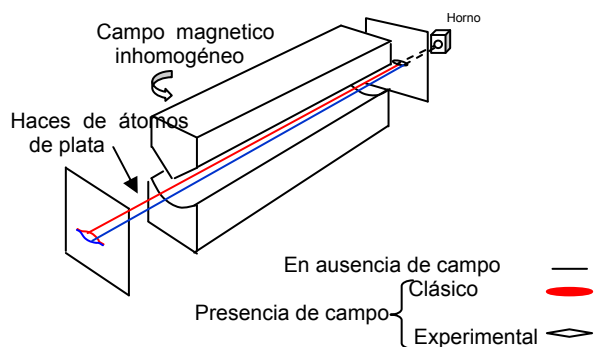
La experiencia, años previos del trabajo de Schrödinger, había mostrado que el electrón presentada propiedades que no podían explicarse de manera sencilla.

El modelo de Bohr sentó las bases para explicar de manera racional el espectro electrónico de los átomos, en particular sistematizar la estructura de las líneas de estos espectros. Pero existían evidencias de una estructura compleja de las líneas (estructura fina), ya que una transición entre algunos estados daba lugar a una serie de líneas energéticamente muy cercanas. Estas transiciones se denominan dobletes (dos líneas como la que están presentes en la línea D del sodio), tripletes, etc, cuya complejidad podía aumentarse en presencia de campos magnéticos (efecto Zeeman) o eléctricos (efecto Stark). Consideraremos más adelante el efecto Zeeman.

Hacia 1920, los estudios espectroscópicos condujeron a introducir un parámetro adicional que debía asignársele al electrón y que debía contribuir al momento angular del átomo, pero sin comprender su origen.

En 1922, Otto Stern y Walter Gerlach diseñaron un experimento que pretendía poner en evidencia esa propiedad. En este experimento, un haz de átomos Ag se hizo pasar a través de un campo magnético inhomogéneo  $B$ . Como todo momento angular asociado a cargas tiene un campo magnético asociado (clásicamente, un anillo de corriente con momento  $L$  debe presentar un momento magnético asociado colineal (y en el caso de electrones pero de opuesto a  $L$ )). Este momento magnético debe acoplarse con el campo magnético  $B$ . Si no existe esta propiedad el haz debiera pasar a través de este campo sin experimentar deflexiones. Sin embargo, en un campo magnético inhomogéneo, en caso de existir tal propiedad solamente atribuible al electrón de valencia del átomo de Ag, los átomos deberían experimentar torques distintas en las distintas regiones del espacio y el haz debiera reflejarse de manera distinta según la orientación del momento magnético del átomo.

En la Fig. 4.4 se esquematiza cómo funciona el experimento de Stern-Gerlach.



**Figura 4.4:** Esquema del equipo que genera un campo magnético inhomogéneo. El único espín desapareado en los haces de átomos de Ag se debe describir en un estado que es una combinación lineal de estados de espín, que al interactuar con el campo magnético se manifiestan en dos estados, uno donde el espín se puede describir como paralelo al campo y el otro antiparalelo. Al ser inhomogéneo, los haces se dividen en dos, los que pueden dirigirse a una placa fotográfica donde se observan dos manchas o trazas de igual densidad. Desde el punto de vista clásico, este fenómeno no debería observarse, dando lugar a una sola mancha.

En el experimento, el haz de Ag que pasa a través del campo magnético inhomogéneo se detecta por su impresión en una placa fotográfica. *En el mismo se encuentran dos manchas de intensidades iguales que sugieren que existen dos orientaciones posibles para el momento magnético asociado con el único electrón de valencia.*

Todos los experimentos con átomos de elementos con un único electrón de valencia realizados posteriormente a 1922 dieron siempre el mismo resultado.

En 1925, G. Uhlenbeck y S. Goudsmit, con el fin de interpretar la estructura de las líneas de los espectros electrónicos, propusieron que el electrón posee una propiedad asimilable a un momento angular, *pero independiente de este*, y que está caracterizado por un momento magnético que toma dos valores.

La relación entre el momento angular de una carga  $e_0$  y su momento magnético  $\mu$ , está dada por

$$\mu = \pm \frac{e_0}{2m} L = \mu_B \cdot \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad \text{con} \quad \mu_B = \frac{\hbar e_0}{2m} \quad \text{Ec. 4.10}$$

El signo positivo corresponde por ejemplo a un protón (con una masa  $M$ ), y negativa para un electrón (con una masa  $m$ ). La constante de proporcionalidad se llama magnetón de Bohr, cuyo valor es

$$\mu_B = 9.274\,009\,49 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \quad (\text{T} = \text{Tesla})$$

Esta proporcionalidad permite representar al momento magnético como un vector colineal al momento angular orbital, pero de sentido opuesto. Este momento magnético es el que se acopla con los campos externos y produce la ruptura de la degeneración en los estados y la generación de lo que se ha denominado "cuantización espacial", ya que no es posible cualquier orientación respecto del campo sino aquellas que cumplan con la condición establecida por la componente  $L_z$  (donde  $z$  es la dirección que genera el campo externo).

En el caso de los electrones  $\mu_S = g_S \cdot \mu_B \cdot \sqrt{s(s+1)}$ , donde  $g_S$  es un factor que debía considerarse para tener en cuenta la evidencia experimental que la constante de proporcionalidad era el doble del valor del magnetón de Bohr.

Estas ideas se desarrollaron en el marco de la teoría cuántica previa al tratamiento de Schrödinger por un lado y de P.A.M Dirac por el otro, en el que W. Pauli realizó contribuciones de muy alto impacto para comprender las propiedades básicas del espín del electrón.

Paul A.M. Dirac (1902-1984) demostró que si los efectos relativistas se introducían en la descripción del movimiento del electrón, además de obtenerse los mismo resultados que en la ecuación no relativistas para las funciones de onda radial y angulares del electrón, aparecía una nueva propiedad asociada con el electrón en si mismo que se correspondía con la hipótesis de Uhlenbeck-Goudsmit, explicando a su vez el experimento de Stern-Gerlach. Predijo el valor anómalo del magnetón del espín.

Como el modelo vectorial del átomo es una herramienta muy útil en el estudio de la estructura electrónica, algunas ideas e imágenes se mantienen. En el caso del electrón, el momento magnético del electrón no es colineal con el momento angular atribuido al electrón y por lo tanto el mecanismo para componer estos vectores es relativamente más laboriosa. Esta representación se empleará más adelante como una manera de componer las contribuciones de los momentos angulares orbitales y del momento angular asociado al electrón.

W. Pauli (1900-1958, premio Nobel en 1945) propuso el nombre de espín (spin) para caracterizar a esta propiedad, caracterizada por un número cuántico fraccionario  $s = \frac{1}{2}$  y con un momento angular de espín igual a  $\sqrt{s(s+1)}\hbar$  y cuyas componentes en la dirección de un campo externo puede tomar dos valores  $\pm \frac{1}{2}\hbar$

Pauli introdujo el principio de exclusión sobre el cual se puede describir la estructura electrónica de átomos y moléculas.

P.A.M. Dirac además predijo la existencia de antipartículas, en este caso el positrón una partícula carga igual y opuesta al electrón (la primera de una serie de otras antipartículas cuya existencia fue verificada posteriormente. Fue galardonado con el premio Nobel en 1933 conjuntamente con E. Schrödinger por sus contribuciones a la física teórica.

Sin embargo, la imagen "pedagógica" del espín del electrón como una partícula girando alrededor de su centro de masas (como es el caso del momento angular orbital), no es exacta.

*A diferencia de la masa y la carga, el espín es una propiedad intrínseca de la partícula que no tiene un símil clásico como las dos primeras.*

El protón, neutrón y otras partículas descubiertas a posteriori, tienen un espín con el valor  $s=1/2$  con dos componentes,  $\pm \frac{1}{2}\hbar$  cuando se aplica un campo externo.

### Átomos multielectrónicos. Papel de las fuerzas de repulsión interelectrónica

Pasar de un átomo con una estructura simple como el de hidrógeno o los átomos hidrogenoides (un núcleo y un electrón) a un sistema de un núcleo y dos electrones (como el átomo de He o los iones  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{+2}$ , etc) introduce una complicación muy importante para el tratamiento de estos sistemas. La repulsión interelectrónica debe ser considerada explícitamente y, el tratamiento de un sistema de tres partículas como mínimo, genera un problema matemático para resolver la ecuación de Schrödinger. Aún en mecánica clásica el sistema de tres partículas no tiene una solución cerrada (solamente en algunos casos muy particulares).

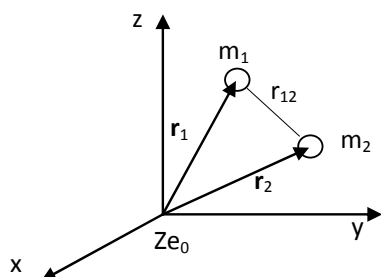
En la Figura 27 se esquematiza un sistema como el del átomo de helio o de uno isoelectrónico al átomo de He (con carga nuclear  $Z$ ). Considerando que el centro de masas se halla en el núcleo, el operador de Hamilton toma la forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad \text{Ec. 4.11}$$

En esta ecuación, el término

$$+ \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

describe la interacción repulsiva entre los electrones y los acopla de manera tal que la separación de movimientos independientes no es posible para permitir la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger en estado estacionario



**Figura 4.5:** Esquema de un sistema de tres partículas. Las coordenadas se miden desde el núcleo del átomo de carga  $Ze_0$

### Construcción de la estructura electrónica de los átomos. Principio de exclusión de Pauli. Regla de Hund

El principio de exclusión de Pauli establece que en un estado no es posible hallar dos electrones con los mismos números cuánticos. En el caso de un estado no degenerado, es posible ocuparlos con dos electrones que posean espines opuestos.

Este principio permite dar cuenta de la estructura de la tabla periódica. Los estados de energía creciente dependen básicamente del número cuántico  $n$ . Así, estos estados, basándose en la vieja nomenclatura de los espectróscopistas, generaron las designaciones actuales, s, p, d, etc. Así, como ya se indicara para las funciones de onda  $\Psi_{n,\ell,m}$ , el conjunto de estados se designan como ns, np, nd, etc, dependiendo a su vez de los números cuánticos  $\ell$  y  $m$ .

Para  $n=1$  existe un único estado con  $\ell=0$  y  $m=0$ . Este estado se denomina 1s.

En el caso del átomo de He, donde hay dos electrones, estos ocuparán el nivel de energía más bajo pero siguiendo el principio de exclusión de Pauli, con sus espines opuestos. La estructura electrónica del He se escribe en la forma familiar  $1s^2$ .

Para el caso del átomo de Li con tres electrones, no es posible ubicar el tercer electrón en el estado 1s pues se violaría dicho principio. El siguiente electrón se ubica en el nivel 2, pero en el estado 2s.

En tratamiento de Schrödinger debieran ser igualmente probables todos los estados s y p, pero la presencia del momento angular intrínseco del electrón genera diferencias de energía entre estos estados, tal como se observa experimentalmente en los espectros atómicos y se predice teóricamente a partir del tratamiento exacto.

La estructura electrónica del Li se escribe  $1s^2 2s$  o también  $[\text{He}]2s$ , indicando con la nomenclatura  $[\text{He}]$  la condición que el nivel  $n=1$  tiene la misma distribución que en el átomo de He.

Para el Be, con cuatro electrones la estructura electrónica es  $[\text{He}]2s^2$

Para el átomo de C, con seis electrones, la estructura electrónica se escribe  $[\text{He}]2s^2 2p^2$

Existen dos situaciones posibles, que los electrones estén apareados en el mismo estado 2p o bien desapareados en distintos estados 2p.

La experiencia muestra que la segunda situación es energéticamente más favorable que la primera.

Esto fue explicado en 1925 por Friedrich Hund (1896-1997), y la misma sirve de base para la *Regla de Hund*, la que establece que frente a dos distribuciones posibles para una estructura electrónica, aquella que conduzca a una configuración con el mayor número de electrones desapareados poseerá la menor energía total.

*La medida del número de electrones desapareados define la multiplicidad del estado en cuestión.*

Así, se dirá que los estados con todos los espines apareados conforman un estado que se denomina singlete (S), con dos electrones desapareados un estado que se denomina triplete (T), con tres electrones desapareados un estado cuadruplete, etc. Esta nomenclatura proviene de la espectroscopia atómica y se aplica también a moléculas.



Por lo tanto, en el átomo de N, con siete electrones, la distribución electrónica será  $[He]2s^2 2p^3$ , con todos los electrones tipo p desapareados.

En el átomo de O, con ocho electrones, recién comienzan a aparearse en los estados p.

Al llegar al átomo de Ne, se completa el conjunto de estados que pueden ser ocupados respetando el Principio de Pauli. La estructura electrónica del Ne será  $[He]2s^2 2p^6$

En el átomo de sodio, con un electrón adicional, el electrón se ubica en el siguiente nivel en el estado 3s. La estructura electrónica de este átomo será  $[Ne]3s$ . La nomenclatura  $[Ne]$  indica que la estructura es iso-electrónica con el átomo de He.

Sin embargo, el análisis semiclásico desarrollado entre 1913 y 1925, muestra que los estados con momento angular más elevados se caracterizan por poseer un órbita más circular que los estados con valores menores que poseen una mayor excentricidad, y en consecuencia los hace más penetrante (se dice que experimentan más efectivamente el campo eléctrico nuclear). Esta es la situación de los electrones s y p frente a los electrones d.

Desde el punto de vista cuántico, la función de distribución de los distintos tipos de electrones (como se representó previamente para electrones 1s, 2s, 2p0) muestra que en el grupo de electrones (sp) tiene una mayor probabilidad de encontrarse en regiones cercanas al núcleo pero no es así en el caso de los electrones d.

Esto determina que los estados 3d no se ocupen hasta que comience a llenarse los estados con  $n=4$ . Esta afirmación puede verificarse analizando el comportamiento de las funciones de distribución radial para  $n=3$ ,  $\ell=0, 1$  y 2.

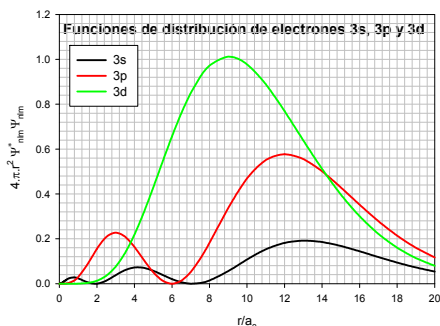


Figura 4.6: Esquema de un sistema de tres partículas. Las coordenadas se miden desde el núcleo del átomo de carga  $Ze$

Estos comportamientos están estrechamente relacionados con las repulsiones interelectrónicas y el acoplamiento entre el momento angular orbital y el momento angular intrínseco de espín.

Sin embargo, es posible explicar cualitativamente la estabilidad relativa de los estados de mayor multiplicidad.

El tratamiento matemático que conduce al principio de exclusión de Pauli muestra que electrones con el mismo espín, la probabilidad de encontrarlos en la misma región del espacio es más baja que si estos espines están desapareados. Esta condición sugiere que en el caso del átomo de carbono, la estructura triplete (dos electrones desapareados) debe tener menor energía que la estructura del estado singulete (todos los electrones apareados).

Como método de análisis, la regla de Hund se aplica también a moléculas. Sin embargo no puede generalizarse para el caso de moléculas. El oxígeno molecular en su estado fundamental tiene estructura triplete en su estado fundamental y singulete en estados excitados (de mayor energía). Pero admite excepciones. El 5-dehidro-m-xilileno, un compuesto aromático triradical, no cumple con la regla de la máxima multiplicidad a no cumplirse en moléculas. Este comentario es pertinente para explicar que aún reglas obtenidas a partir de principios básicos no pueden admitir generalizaciones universales.

El orden de llenado de los orbitales, respetando el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund se denomina el "*principio de Aufbau*" (del alemán construcción), aunque el mismo fue propuesto por N. Bohr alrededor de 1920. El esquema de distribución de algunos niveles y estados se observan en la Fig. 4.7.

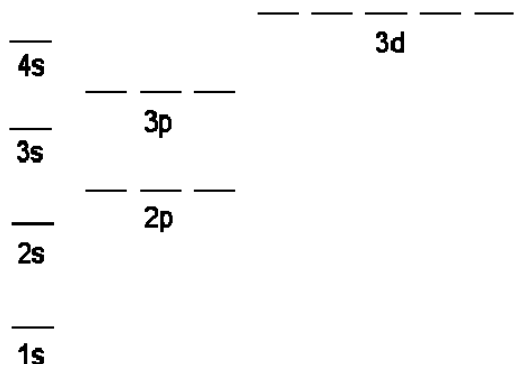


Figura 4.7: Distribución de los estados electrónicos en función de su energía. Debe observarse que la presencia del espín genera una ruptura de la degeneración de los estados ( $2s2p$ ), ( $3s3p3d$ ) tal como fueron obtenidos de la resolución de la ecuación de Schrödinger. Por otro lado, el grado de penetración de los estados 3s, 3p, 3d y 4s produce una inversión en el orden de dichos estados. El estado 4s tiene una energía más baja que el 3d, y esto tiene como consecuencia fundamental, pues completados los el nivel 4s, los átomos que comienzan a completar los estados 3d se agruparán entre los denominados elementos de transición.

## Potencial de ionización

La energía requerida para retirar electrones en un átomo desde sus estados estables es el potencial de ionización. Arrancar un primer electrón requiere menos energía que la requerida para retirar un segundo electrón y así sucesivamente.

Además, debido a que al aumentar la carga nuclear los electrones internos tienden a acomodarse en regiones cercanas al núcleo. Como consecuencia se incrementa el apantallamiento de dicha carga, por lo que se espera que la energía requerida para ionizar un átomo disminuya con el número atómico Z.

En la Fig. 4.12 se muestra el comportamiento del potencial de ionización con Z.



**Figura 4.12:** Comportamiento del primer potencial de ionización de elementos como función del número atómico. Se observa cierta regularidad que está estrechamente relacionada con el llenado de los distintos estados electrónicos y niveles de energía.

## Interacciones interelectrónicas en un átomo. Apantallamiento de la carga nuclear.

El tratamiento de átomos multielectrónicos exige introducir en forma explícita las interacciones interelectrónicas en la descripción del potencial en la ecuación de Schrödinger.

Aunque existe un tratamiento definido basado en la teoría de perturbaciones, aquí atacaremos el problema de una óptica más simplificada, tratando de conservar la expresión de la energía en un estado n-ésimo de acuerdo con la ecuación deducida para el átomo de H.

Las interacciones repulsivas entre los electrones, a pesar de la existencia de las atracciones electrón-núcleo, determinan que los primeros tiendan a moverse con cierto grado de alejamiento, provocando que la energía del átomo sea mayor que la que le correspondería si las partículas no se repeliesen.

Estas interacciones tienen como consecuencia apantallar la carga nuclear que experimenta un electrón determinado en cada nivel. La energía de ese electrón en ese nivel podrá expresarse mediante la relación  $E_n = -13,6 \frac{Z_{ef,n}^2}{n_{ef}^2}$ , donde  $Z_{ef,n}$  cumple el papel de una carga nuclear efectiva para un estado caracterizado por el número cuántico n mientras que  $n_{ef}$  es un número cuántico efectivo.

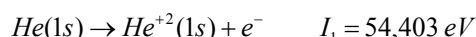
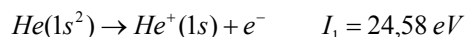
Para un sistema de N electrones, y respetando el principio de exclusión de Pauli, la energía estará dada para

$$E(N) = \sum_{i=1}^N E_n(i) = \sum_i -13,6 \frac{Z_{ef}^2}{n_{ef}^2} \quad \text{Ec. 4.12}$$

En esta ecuación la suma corre desde  $i=1$  hasta  $i=N$ .

*Cuál será el orden de magnitud de la contribución repulsiva entre dos electrones en el átomo de He?*

La energía total del átomo de He puede conocerse a partir de las energías de ionización. Consideremos proceso de ionización del átomo de He. Como hay dos electrones, habrá dos potenciales de ionización, los que serán la medida de cuán estables son los electrones en ese nivel.



La primera energía de ionización tiene en cuenta el peso de la repulsión interelectrónica, presente en el átomo de He pero ausente en el ión  $He^+$ .

La energía de ionización  $I_2$  del ión  $He^+$  coincide con la predicha para átomos hidrogenoides,

$$I_2 = -E(He^+) = \frac{Z^2}{n^2} 13,6 \text{ eV} \Rightarrow I_2 = \frac{2^2}{1} 13,6 = 54,4 \text{ eV}$$

La energía del átomo de helio en su estado fundamental será la suma de los potenciales de ionización cambiada de signo,

$$E(He) = E[1s^2] = -(I_1 + I_2) = -(24,58 + 54,403) \text{ eV} = -78,983 \text{ eV}$$

Para evaluar la magnitud de la repulsión interelectrónica en la estabilidad del estado electrónico del átomo de He, se puede hacer una simplificación en el hamiltoniano original, despreciando la contribución repulsiva. Esta aproximación corresponde a un sistema de partículas libres no interactuando.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0r_1} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0r_2}$$

En consecuencia, si la función de onda total se escribe como el producto independiente de las funciones de onda de cada electrón que suponemos ya conocida a partir de las soluciones del átomo de H, entonces la energía calculada sobre la base de este modelo simplificado Em es:

$$E_m = E_1 + E_2 = -\frac{2^2}{1}13,6 - \frac{2^2}{1}13,6 = -108,8 \text{ eV} \ll E_{\text{exp}} = -79,983 \text{ eV}$$

La diferencia entre estos valores expresa la contribución de la repulsión interelectrónica en este sistema. La energía del sistema real será aproximadamente

$$E_{\text{exp}} = E_m + E_{\text{repulsión}} \Rightarrow E_{\text{repulsión}} = [-79,983 - (-108,8)]\text{eV} = 28,814 \text{ eV}$$

*El efecto de las fuerzas de repulsión es tan importante que determina que el tamaño del átomo sea relativamente mayor que si estas no existiesen.*

Es posible realizar una aproximación basándonos en la expresión sencilla,  $-\frac{Z_{\text{ef}}^2}{n^2}13,6 \text{ eV}$  la que puede emplearse para "justificar" la construcción de la tabla periódica de los elementos.

En un átomo multielectrónico, la presencia de más de un electrón introduce una perturbación en el sistema debido a estas interacciones interelectrónicas que puede ser aproximado admitiendo que la carga que ve cada electrón no se corresponde exactamente con el valor de Z.

El potencial que experimenta un electrón por este proceso de apantallamiento parcial de la carga nuclear, depende tanto del número de electrones como de la energía del estado de los electrones.

La introducción de esta idea permite trabajar con la ecuación simple, pero reemplazando el valor de Z por otro que denominaremos la carga nuclear efectiva, Zef. La relación entre estos puede escribirse

$$Z_{\text{ef}} = Z - c \quad \text{Ec. 4.13}$$

Siendo c una constante que mide el apantallamiento que experimenta el electrón en cuestión. Un electrón en el estado 1s no experimentará el mismo campo efectivo si está en un estado 2s, 2p, 3d, etc.

La contribución de un electrón a la energía total del sistema podrá calcularse como  $-\frac{Z_{\text{ef}}^2}{n^2}13,6 \text{ eV}$ , constituyendo una forma empírica sencilla de analizar el problema de átomos multielectrónicos.

### Cálculo de la constante de apantallamiento en el átomo de He

La energía del átomo de He puede expresarse como

$$E(\text{He}) \approx -2\frac{Z_{\text{ef}}^2}{1^2}13,6 \text{ eV} = -78,983 \text{ eV} \Rightarrow Z_{\text{ef}} = Z - c = \sqrt{\frac{78,983}{2 \times 13,6}} = 1,704 \Rightarrow c = 0,30$$

Con esta constante será posible estimar el primer potencial de ionización del átomo de He, ya que

$$I_1 = E(\text{He}^+) - E(\text{He}) = \left[ -(2^2 \times 13,6) + 2\left(\frac{Z_{\text{ef}}^2}{1^2} \times 13,6\right) \right] \text{eV} \Rightarrow I_1 = 24,58 \text{ eV}$$

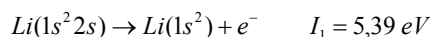
Este potencial de ionización coincide con el experimental y, sobre la base de la aproximación realizada, evaluar las constantes de apantallamiento para otros átomos simples.

### Cálculo de la constante de apantallamiento en el átomo de Li

La estructura electrónica de este sistema es más compleja, ya que consta hay tres electrones en su estado fundamental.

Los electrones externos a la primera capa tienen una menor penetración en esta región, por la que no contribuyen al apantallamiento de los electrones 1s de manera significativa. Por lo tanto, los electrones 1s del átomo de Li se apantallan mutuamente y a su vez apantallan al 2s, pero no a la inversa.

Consideremos el proceso



La energía del átomo de Li es la suma de las contribuciones de los electrones en el estado 1s y 2s, es decir

$$E(\text{Li}) = -\left( 2 \times \left( \frac{Z_{\text{ef}2}^2}{1^2} \times 13,6 \right) + \frac{Z_{\text{ef}1}^2}{2^2} \times 13,6 \right) \text{eV}$$

Aquí Zef1 y Zef2 representan la medida de la carga que experimentan los electrones 2s y los electrones 1s.

Para el ión Li,  $E(\text{Li}^+) = -2\left(\frac{Z_{\text{ef}2}^2}{1^2} \times 13,6\right) \text{eV}$

Luego, el primer potencial de ionización corresponde a la diferencia entre estos estados

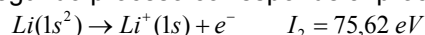
$$I_1 = E(Li^+) - E(Li) = \left[ (-Z_{ef2}^2 \times 13,6) + 2 \times (Z_{ef2}^2 \times 13,6) + \frac{Z_{ef1}^2}{2^2} \times 13,6 \right] eV = \frac{Z_{ef1}^2}{4} \times 13,6 eV = 5,39 eV$$

La carga nuclear que experimenta el electrón 2s es  $Z_{ef1} = 3 - 2c_1$ , donde  $c_1$  es la constante de apantallamiento por electrón 1s sobre el electrón en el estado 2s.

$$Z_{ef1} = \sqrt{\frac{4 \times 5,39}{13,6}} = 1,26 \Rightarrow c_1 = 0,87$$

Por lo tanto cada electrón "apantalla" el 87 % de la carga nuclear.

El potencial de ionización del segundo proceso corresponde al proceso



Si el modelo es consistente, entonces la constante de apantallamiento para electrones 1s debería ser el mismo que el evaluado para el He.

$$I_2(Li^+) = E(Li^{++}) - E(Li^+) = 75,62 eV \approx -\frac{3^2}{1^2} \cdot 13,6 + 2 \frac{Z_{ef2}^2}{1^2} \cdot 13,6 eV = \left( -122,42 - 2 \frac{Z_{ef2}^2}{1^2} \cdot 13,6 \right) eV$$

$$Z_{ef}^2 = (3 - c)^2 = \frac{75,62 + 122,4}{213,6} = 2,69 \Rightarrow c = 0,30$$

Obsérvese que el "apantallamiento" parcial de la carga en el estado 1s del átomo-ión  $Li^+$  es el mismo que en el átomo de He.

El apantallamiento parcial de las cargas nucleares por electrones de niveles internos crece a medida que los electrones están más alejados del núcleo. Por lo tanto, en átomos pesados como el Xe por ejemplo, los electrones externos están menos atraídos por la mayor carga nuclear de su núcleo, y en consecuencia, estos electrones son susceptibles de experimentar una mayor polarización por campos externos.

### Orbitales atómicos tipo Slater

John C. Slater (1900-1976) desarrolló un estudio sistemático de estos comportamientos dando lugar a una serie de reglas bastantes útiles para el estudio de la estructura electrónica de átomos multielectrónicos. Slater realizó contribuciones importantes en el estudio de la estructura electrónica de átomos, incorporando hacia 1930 una serie de mejoras en la construcción de funciones matemática para describir las orbitales atómicas. Estas funciones están basadas en las soluciones conocidas para el átomo de hidrógeno, pero adecuadas a la mayor complejidad de la estructura electrónica de otros átomos y por extensión a moléculas polinucleares. Estas funciones son las denominadas "orbitales tipo Slater". Este investigador realizó también una serie de contribuciones en el campo de la física y de la química cuántica, en particular la introducción de la escritura de las funciones de ondas atómicas y moleculares bajo la notación de determinantes que llevan su nombre.

En la literatura, la componente radial de las funciones de onda tipo Slater son de forma  $R(r) = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\xi \cdot r}$ , donde  $\xi$  juega el papel de la carga nuclear efectiva y  $n$  de número cuántico efectivo.  $N$  es la constante de normalización. La componente angular de estas funciones son las soluciones reales ya discutidas previamente.

### Reglas de Slater

Para sistematizar el estudio de la estructura electrónica de átomos, Slater, basándose en cálculos elaborados, elaboró el conjunto de reglas que llevan su nombre para expresar las cargas nucleares efectivas y los números cuánticos efectivos.

En este análisis, los electrones son agrupados de la forma  $[1s][2s2p][3s3p][3d][4s4p][4f][5s5p]$ , etc, o simplemente, aparte de los electrones 1s, en  $n[sp]$ ,  $n[d]$ , etc. El paréntesis indica que estos electrones pertenecen al mismo grupo caracterizado por el número cuántico  $n$ . La razón de agruparlos de esta manera se basa en el nivel de penetración de estos electrones como se discutiera previamente (Ver Figura 27).

Estas son:

**Regla 1:** Los electrones 1s se apantallan entre sí en una cantidad igual a 0,30.

**Regla 2:** los electrones interiores a un conjunto  $n(sp)$  se apantallan entre sí en 0,35 mientras que apantallan a las correspondientes a al conjunto  $(n-1)$  en 0,85 por electrón (esto es capas sean contiguas) y 1,00 para los casos restantes para las mas profundas.

**Regla 3:** los electrones interiores un grupo  $n[d]$  apantallan a este en una unidad por electrón.

**Regla 4:** los electrones externos a una capa dada no contribuyen al apantallamiento.

En la Tabla 8 se listan los valores correspondientes de acuerdo a las reglas de Slater.

**Tabla 4.2:** Valores de las constantes de apantallamientos de electrones del mismo grupo e internos y los números cuánticos efectivos.

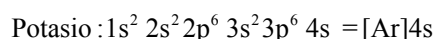
Constantes de apantallamiento por electrón						
	1s	2sp	3sp	3d	4sp	
1s	0,30	-----	-----	-----	-----	-----
2sp	0,85	-----	-----	-----	-----	-----
3sp	1,00	0,35	0,85	0,35	1,00	-----
3d	1,00	1,00	1,00	-----	-----	-----
4sp	1,00	1,00	0,85	-----	-----	-----

Números cuánticos efectivos						
n	1	2	3	4	5	6
nef	1	2	3	3,74	4,04	4,2

Sobre la base de esta información es fácil verificar que el elemento K debe llenar sus niveles 4s antes que los 3d.

La estructura electrónica del átomo de K son



[Ar] representa la capa llena del gas noble que antecede al K en la Tabla Periódica. La pregunta formulada busca justificar, en el marco de las reglas de Slater, porque la estructura electrónica en el caso del K, es [Ar]4s en lugar de [Ar]3d (consideraremos que n=4 en el estado 4s).

Así, para la primera configuración electrónica,

$$E([\text{Ar}]4s) = E([\text{Ar}]) - \frac{Z_{ef}^2(4s)}{4^2} 13,6 \text{ eV}$$

Mientras que para la segunda

$$E([\text{Ar}]3d) = E([\text{Ar}]) - \frac{Z_{ef}^2(3d)}{3^2} 13,6 \text{ eV}$$

La diferencia de energía entre estas dos configuraciones será:

$$E([\text{Ar}]4s) - E([\text{Ar}]3d) = \frac{Z_{ef}^2(3d)}{3^2} 13,6 - \frac{Z_{ef}^2(4s)}{4^2} 13,6 \text{ eV}$$

Los  $Z_{ef}$  serán en cada caso ( $Z=19$ ), considerando los siguientes grupos: [1s][2sp][3sp]:

$$Z_{ef}(4s) = 19 - (2 \times 1) - (8 \times 1) - 8 \times 0,85 = 2,2 \quad \text{y} \quad Z_{ef}(3d) = 19 - (2 \times 1) - (8 \times 1) - 8 \times 1 = 1$$

Luego,

$$E([\text{Ar}]4s) - E([\text{Ar}]3d) = \frac{1^2}{3^2} 13,6 - \frac{2,2^2}{4^2} 13,6 \text{ eV} = -2,60 \text{ eV}$$

Por lo tanto, el estado [Ar]4s tiene menor energía que el estado [Ar]3d. Esto determina que el estado 4s comienza a llenarse antes que el 3d.

Esta diferencia energética se hace menor y se invierte en el elemento con  $Z=21$ , dando lugar a la primera serie de elementos de transición.

## Funciones de onda de espín

Uno de los aspectos centrales asociados con las partículas elementales está relacionado por ser indistinguibles entre sí.

Si se consideran un electrón, su estado está caracterizado por su momento intrínseco de espín y los dos valores de la proyección de este momento respecto de un campo externo.

Los dos estados de espín posibles se le representa con las letras griegas  $\alpha$  y  $\beta$ . La primera se esquematiza normalmente indicándolo con una flecha ( $\uparrow$ ) paralela a la dirección del campo externo y la segunda, antiparalela ( $\downarrow$ ). Por ejemplo, la ocupación del estado fundamental del átomo de He puede esquematizarse como ( $\uparrow\downarrow \equiv 1s^2$ ), respetándose el principio de exclusión de Pauli.

Estos Los estados  $\alpha$  y  $\beta$  corresponden a sendas funciones de onda, que cumplen con los requisitos de toda función de onda, por lo que deben también deben ser ortonormales entre sí.

Cuando los operadores de espín  $\hat{s}^2$  y  $\hat{s}_z$  actúan sobre estas estas funciones de onda originan las siguientes respuestas

$$\hat{s}^2\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\alpha \quad ; \quad \hat{s}_z\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha \tag{4.13}$$

$$\hat{s}^2\beta = -\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\beta \quad ; \quad \hat{s}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta$$

En general

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1 \quad \text{y} \quad \langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0 \tag{4.14}$$

La introducción del número cuántico de espín, determina que para un electrón se requieran cuatro números cuánticos para caracterizar el estado del mismo, tres son espaciales y la cuarta es de espín.

Las funciones de onda pueden escribirse simbólicamente como  $\Psi_{n,\ell,m,m_s}$  con  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . También podría indicarse como

$$\Psi_{n,\ell,m,\frac{1}{2}} = \Psi_{n,\ell,m} \cdot \alpha \quad \text{y} \quad \Psi_{n,\ell,m,-\frac{1}{2}} = \Psi_{n,\ell,m} \cdot \beta$$

Así, deberíamos esperar que

$$\left\langle \Psi_{n,\ell,m,\frac{1}{2}} \left| \Psi_{n,\ell,m,-\frac{1}{2}} \right. \right\rangle = \left\langle \Psi_{n,\ell,m} \left| \Psi_{n,\ell,m} \right. \right\rangle \langle \alpha | \beta \rangle = 0 \quad \text{Ec. 4.15}$$

Como las coordenadas espaciales (medidas por los números cuánticos  $n$ ,  $\ell$  y  $m$ ) y las de espín son independientes entre sí, resulta que por ejemplo,  $\left\langle \Psi_{n,\ell,m,\frac{1}{2}} \left| \Psi_{n,\ell,m,\frac{1}{2}} \right. \right\rangle$ , se pueden normalizar.

Pero no existe a priori ninguna condición que permita garantizar si el estado de espín de un electrón es  $\alpha$  o  $\beta$  en un estado dado. Esta situación es la que permite interpretar el experimento de Stern-Gerlach.

### Indistinguibilidad

Consideremos el átomo de helio y las funciones atómicas hidrogenoides ( $\phi_{1s}$ ,  $\phi_{2s}$ , etc.), para describir la componente espacial de la función de onda del estado  $1s2s$ . Si por  $\phi_1$  y  $\phi_2$  se representan las funciones de onda espaciales correspondientes (se ha omitido el subíndice  $1s$ ), la función de onda asociada al estado fundamental del átomo de He podría escribirse de cualquiera de las formas que se describen a continuación.

$$\Psi(1,2) = \phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2)$$

$$\Psi(1,2) = \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\beta(1)$$

Estas dos formas de escribir se caracterizan por la distinguibilidad de los electrones en alguna de las dos coordenadas espaciales.

*Un hecho fundamental es que no existe ningún observable que dependa de esta distinguibilidad entre los electrones.*

Teniendo en cuenta que los electrones son indistinguibles entre sí, la función de onda puede reescribirse de la siguiente manera, una que es simétrica a la permutación de los electrones y otra que es antisimétrica frente a este proceso.

$$\Psi(1,2) = \phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2) + \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\beta(1)$$

$$\Psi(1,2) = \phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\beta(1) \quad 4.16$$

$$\text{además se debe cumplir} \quad \Psi^2(1,2) = \Psi^2(2,1)$$

$$\text{Luego, existen dos soluciones posibles} \quad \Psi(1,2) = +\Psi(2,1) \quad \text{o} \quad \Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$$

Pauli demostró que la función de onda debe satisfacer la condición de ser antisimétrica frente a la permutación de cualquier par de electrones en el átomo o una molécula. Esta es la base del principio de exclusión que lleva su nombre.

J. Slater introdujo la descripción de las funciones de onda antisimétricas empleando una formulación basada en las propiedades de los determinantes, que cumplen con la condición de cambiar de signo frente a la permutación de filas o columnas.

Así, el estado  $\Psi(1,2)$  del átomo de He, en esta notación basada en los determinantes de Slater, se escribe

$$\Psi(1,2) = N \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad 4.17$$

La constante de normalización en este caso es  $N = 1/\sqrt{2}$ . En general, si el determinante es de  $n \times n$ , la constante de normalización resulta  $N = 1/\sqrt{n!}$

Obsérvese que se cumple

- La permutación de electrones equivale a la permutación de filas o de columnas, cambia el signo de la función de onda (antisimetría)
- Que el valor de este determinante es idénticamente nulo si los números cuánticos son todos iguales (Principio de exclusión de Pauli).
- En un estado dado, sólo entran dos electrones con sus espines opuestos.

Imaginemos que el exista una configuración electrónica 1s3 del átomo de Li. El determinante de Slater sería (se pudo construir con el tercer electrón en estado  $\beta$ ).

$$\Psi(1,2,3) = N \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\beta(1) & \phi_3(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\alpha(2) & \phi_3(2)\alpha(2) \\ \phi_1(3)\alpha(3) & \phi_2(3)\alpha(3) & \phi_3(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \quad 4.18$$

El valor de este determinante es cero, lo que implica que el tercer electrón del átomo de Li no puede ser acomodado en un estado 1s.

### Métodos de resolución numérica de la ecuación de Schrödinger para átomos multielectrónicos

La ecuación de Schrödinger no admite resolución numérica exacta a partir del átomo de He, ya que la interacción repulsiva entre los electrones determina que las funciones de distribución electrónica no se puedan considerar independientes.

Existen dos procedimientos generales, que aplicaremos cuando se requiera en capítulos posteriores

- Método de perturbaciones.
- Método variacional.

### Tratamiento de Hartree

Este método fue planteado para resolver el problema de átomos multielectrónicos reduciendo el problema a campos de simetría central.

En el tratamiento original de Hartree no se tuvo en cuenta el carácter antisimétrico de la función de onda. Este aspecto fue posteriormente mejorado por Fock, dando lugar al tratamiento estándar de Hartree-Fock que se emplea en los programas de cálculo de uso estándar en los cálculos básicos como aplicados a problemas de la química, ciencias biológicas y las ingenierías.

El método de Hartree, también llamado de campo autoconsistente, consiste en escribir la función de onda en contribuciones monoeléctricas que describen el movimiento de un electrón en un campo de simetría central independientemente de las coordenadas de los otros electrones.

Aunque el sistema no admite una solución cerrada, describiremos brevemente el tratamiento simplificado de Hartree:

El operador de Hamilton H de un sistema constituido por un núcleo de carga  $Z.e_0$  y N electrones es

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \frac{Ze_0^2}{r_i} \right\} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e_0^2}{r_{ij}} = \sum_i^N h_i + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e_0^2}{r_{ij}} \quad \text{con } h_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad \text{y } \int \phi_i^* \phi_i dV = 1$$

En esta ecuación,  $h_i$  es el operador de Hamilton de un electrón y  $\phi_i$  es la función de onda del i-ésimo electrón. El término de la repulsión interelectrónica se ha reescrito por simplicidad en el cálculo posterior.

La función de onda de este conjunto podrá escribirse como:

$$\Psi = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots\phi_N(r_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(r_i)$$

Los subíndices 1, 2, 3, ..., N identifican a cada electrón. Esta función de onda debe hacer mínima la energía del sistema de N electrones. La aplicación del operador de Hamilton a este sistema debe cumplir con

$$\hat{H} \cdot \Psi = E \cdot \Psi \Rightarrow E = \int \Psi^* H \Psi dV$$

La condición de mínimo en E requiere que se cumpla que frente a cualquier variación

$$\delta E = \delta \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV = 0$$

En este nivel de aproximación, cada electrón se trata como partículas interactuando con el núcleo y admitiremos que puede resolverse para cada uno de los electrones aplicando la última expresión. Se puede verificar que la condición de mínimo conduce a un sistema de N ecuaciones lineales, cada una con la forma general

$$\left\{ h_i + \sum_{j \neq i}^N e_0^2 \int \frac{|\phi_j|^2}{r_{ij}} dV \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad 4.19$$

En expresión la integral puede interpretarse como la interacción del i-ésimo electrón con los N-1 electrones, Estos electrones se representan por la densidad de distribución de la carga  $|\phi_j|^2$

En este nivel de aproximación no se tuvo en cuenta la indistinguibilidad entre los electrones.

El tratamiento general se conoce como "Hartree-Fock", siendo Fock quien trabajó con la función de onda antisimétrica introduciendo el tratamiento de Slater para describir la función de onda compatible con el principio de exclusión de Pauli.

## Espectros electrónicos de átomos. Momento angular total J del átomo. Reglas de selección

En los puntos previos hemos planteado los distintos niveles de complejidad asociadas a la descripción de la estructura electrónica de un átomo hidrogenoide y la correspondiente a un átomo multieletrónico. Además, la presencia del espín del electrón obligó a introducir un número cuántico adicional que debe tenerse en cuenta al describir las propiedades de átomos con muchos electrones.

Sin embargo, existen situaciones en la que el análisis puede simplificarse de manera conveniente para el estudiar y sistematizar los espectros electrónicos en átomos.

Los números cuánticos básicos para la descripción de la estructura del átomo de hidrógeno o hidrogenoides son

- n* asociado básicamente con la energía
- ℓ* asociado al momento angular orbital
- m* asociado a asociado con la componente  $L_z$
- s* asociado con el espín del electrón

Los operadores asociados con estos números conmutan con el hamiltoniano en el átomo de hidrógeno. Sin embargo, este conjunto de números cuánticos no constituyen una base suficiente para describir los estados del electrón en un átomo multieletrónico. Se hace necesario construir otro conjunto cuyos operadores conmuten con  $\hat{H}$ .

### Acoplamiento espín-órbita. Momento angular total J.

El problema indicado precedentemente obliga a plantear otros aspectos importantes para la discusión de la estructura electrónica en átomos multieletrónicos.

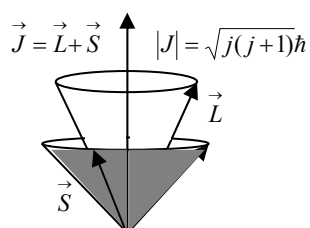
La existencia de dos momentos angulares, uno orbital (L) y otro intrínseco (espín) plantea la existencia de un tercer momento angular que resulte del acoplamiento entre aquellos. Este nuevo momento angular al ser resultado del análisis de los posibles acoplamientos entre L y S se denomina momento angular total y se le indica con la letra J. Como cualquier operador, el operador  $\hat{J}^2$  debe esperarse que conmute con el hamiltoniano, caracterizado por el número cuántico j que describe la proyección del momento angular total en la dirección de un campo externo. Lo mismo debe esperarse de su componente en la dirección z ( $\hat{J}_z$ ). Luego, si  $\Psi$  es la función de onda de un sistema electrónico con 1,2,..,i electrones, que es autofunción del hamiltoniano, debe cumplirse

$$\hat{H}\Psi(1,2,\dots,i..) = E\Psi(1,2,\dots,i..)$$

$$\hat{J}^2\Psi(1,2,\dots,i..) = j(j+1)\hbar^2$$

Existen dos procedimientos para evaluar J. Uno de ellos se aplica para átomos livianos y el otro para átomos pesados.

El primero, llamado acoplamiento de Russell-Saunders o L-S, es el que discutiremos en esta sección. Este método se basa en "sumar vectorialmente" por separado los momentos angulares orbitales de cada uno de los electrones y todos los momentos de espín. Así,



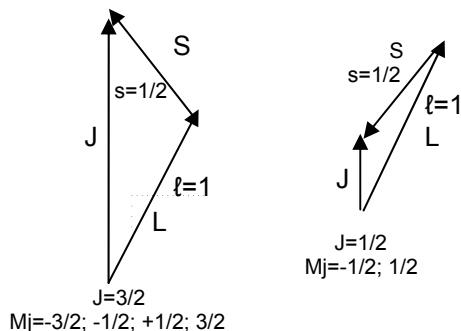
$$\hat{L}^2 = \left( \sum_k \hat{\ell}_k \right)^2 \Rightarrow \hat{L}_z = \sum_k \hat{\ell}_{z,k}$$

$$\hat{S}^2 = \left( \sum_k \hat{s}_{z,k} \right)^2 \Rightarrow \hat{S}_z = \sum_k \hat{s}_{z,k}$$

$$J = L + S, \quad (L + S - 1), \quad \text{hasta} \quad |L - S|$$

En la Fig. 4.7 se esquematiza la forma de acoplar "vectorialmente" los momentos angulares orbitales y de espín para el caso  $\ell=1$  y  $s=1/2$ . Los valores para la suma, genera los siguientes valores para las componentes  $m_j=3/2, 1/2, -1/2$  y  $-3/2$ , mientras que la diferencia, los valores  $1/2$  y  $-1/2$ . En el caso de dos electrones, los resultados posibles son,





momento angular orbital :  $L \Rightarrow l_1 + l_2 ; l_1 + l_2 - 1; |l_1 - l_2|$

momento angular de espín :  $S \Rightarrow s_1 + s_2 ; s_1 + s_2 - 1; |s_1 - s_2|$

momento angular total :  $J \Rightarrow L + S ; L + S - 1; |L - S|$

**Figura 4.7:** Acoplamiento de dos vectores asociados con el momento angular orbital L y el de espín para el caso  $l=1$  y  $s=1/2$ . Para  $J=3/2$  los valores de  $m_j$  correrán  $3/2, 1/2, -1/2$  y  $-3/2$ , mientras que para  $J=1/2$ , los valores de  $m_j$  correrán  $3/2, 1/2, -1/2$  y  $-3/2$ .

El segundo procedimiento corresponde al acoplamiento espín-órbita, y se presenta cuando el intenso campo eléctrico de los núcleos compite contra los acoplamientos entre los momentos angulares orbitales por un lado y los de espín por el otro. En este esquema

$$j_k = l_k + s_k \quad \text{por electrón}$$

$$j = l + s, (l + s - 1), \text{ hasta } j = |l - s|$$

### Símbolos espectroscópicos y multiplicidad de estados

Un símbolo espectroscópico contiene toda la información posible sobre el estado en cuestión. Se construye sobre la base del conocimiento del momento angular orbital L, la multiplicidad, definida como  $2S+1$  y el momento angular total J. Se simboliza de la siguiente manera

$${}^{2S+1}L_J \quad \text{Ec. 4.20}$$

Consideremos el caso de dos electrones tipo p, *que no pertenezcan al mismo nivel*. Cuantos estados se pueden construir a partir de los patrones de acoplamiento estudiados en la aproximación débil o de Russell-Saunders.

$$\text{momento angular orbital } l_1 = 1, l_2 = 1 \quad L \Rightarrow l_1 + l_2 = 2; l_1 + l_2 - 1 = 1; |l_1 - l_2| = 0$$

$$\text{momento angular de espín } s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2} \quad S \Rightarrow s_1 + s_2 = 1; |s_1 - s_2| = 0$$

Luego, J toma valores que dependen de L.

Los símbolos espectroscópicos recuerdan en su nomenclatura a los datos para  $l=0, 1, 2, \dots$  en el átomo de H. Así, para  $L=0$  se usa la letra S mayúscula, para  $L=1$ , la letra P, para  $L=2$ , la letra D

Los símbolos posibles pueden ser

$${}^{2S+1}S_J; {}^{2S+1}P_J; {}^{2S+1}D_J \quad \dots$$

En el ejemplo indicado, la multiplicidad puede ser 1 ó 3. Luego

$$\text{Para } S = 0 \quad {}^1S_J; {}^1P_J; {}^1D_J \quad \dots$$

$$\text{Para } S = 1 \quad {}^3S_J; {}^3P_J; {}^3D_J \quad \dots$$

Ec. 4.21

Sin embargo, no todos los estados caracterizados por este tipo de símbolos espectroscópicos son observables. Existen algunas combinaciones en las que puede violarse el principio de exclusión de Pauli. No analizaremos este problema.

Un ejemplo de interés es el caso de un sistema con un electrón, en el estado p, donde  $L=1$  y  $s=1/2$ . Así, los valores de J se hallan entre  $J=3/2$  hasta  $1/2$ . La multiplicidad de este estado es  $2S+1 = 2$  (estado doblete). Los símbolos espectroscópicos son  ${}^2P_{3/2}$  y  ${}^2P_{1/2}$

En el caso de un electrón en un estado s, el valor de  $L=0$ , el símbolo es  ${}^2S_{1/2}$ .

### Espectros electrónicos. Reglas de selección

El estudio de los espectros electrónicos de átomos muestra que algunas transiciones entre estados no se observan o en su defecto son muy débiles. Además, ciertas líneas presentan estructura fina y aún hiperfina que puede sistematizarse con las herramientas previas.

Este estudio sistemático ha dado lugar a una serie de "reglas de selección" que permiten analizar las transiciones electrónicas entre distintos estados. Estas reglas establecen ciertas restricciones para los cambios en los momentos angulares orbitales, total y de la multiplicidad:

$$\text{momento angular orbital : } \Delta L = \pm 1$$

$$\text{momento angular de espín : } \Delta S = 0$$

$$\text{momento angular total : } \Delta J = 0, \pm 1.$$

Ec. 4.22

No existen restricciones en el número cuántico n.

La mecánica cuántica ofrece una justificación a este tipo de restricciones, pero pueden existir violaciones a estas, en cuyo caso se observan transiciones de muy baja intensidad. Estas reglas permiten interpretar los espectros atómicos.

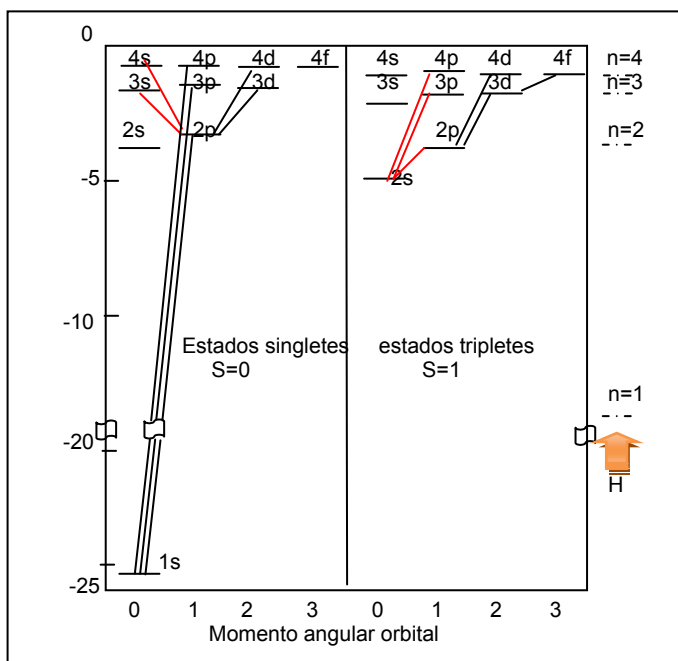
En ejemplos y diagramas que se presentan a continuación se analizarán las transiciones observadas en distintos tipos de átomos.

### Espectro del átomo de Helio

En el estado fundamental, la configuración electrónica del átomo de He es  $1s^2$ . El símbolo espectroscópico que le corresponde es  $^1S_0$ . Sin embargo, en estado excitado, este átomo puede estar en un estado singlete (la multiplicidad total ser siempre 1) o en estado triplete. Este estado no puede observarse en el nivel  $n=1$ , ya que se debe cumplir el principio de exclusión de Pauli. El estado triplete de menor energía será puede corresponder a una configuración electrónica  $1s2s$  y multiplicidad 1. En este caso, este estado tiene  $L=0$ ,  $S=1$  y  $J=1$ , luego, su símbolo espectroscópico será  $3S_1$ .

A partir de estas consideraciones, en estado singlete podríamos observar estado  $^1P; ^1D; etc$ , y de manera equivalente, en estado triplete  $^3P; ^3D; etc$ .

Así, en el caso del He se observan dos familias de transiciones, y estas se presentan en el siguiente diagrama de Grotrian adaptado para este átomo. Las transiciones entre estados singletes, respetando las reglas de selección se asignan a configuraciones electrónicas para el He que se designan como "parahelio" o singlete, mientras que el otro grupo corresponden a transiciones de las configuraciones electrónicas "ortohelio" o triplete. Estos dos grupos de transiciones **no** se combinan entre ellos.



**Fig. 4.8:** En este diagrama se muestran algunas transiciones compatibles con las reglas enunciadas previamente. La configuración correspondiente al "ortohelio" no se alcanza por emisión el nivel  $n=1$ . Tampoco se alcanza por absorción de la radiación. Es un estado metaestable.

De manera similar, si por decaimiento desde estados  $n^1P$  ( $n=2$  o mayores) se alcanza el estado  $2^1S$ , este no decae espontáneamente al estado  $1^1S$  porque violaría la regla  $\Delta L = \pm 1$ . Estos estados tripletes son metaestables.

Para comparación, a la derecha, se muestran los niveles de energía del átomo de H. Se puede apreciar que la energía del estado fundamental del átomo de He es unos 11 eV más baja que la del átomo de H debido a la mayor carga del núcleo de H.

### Estructura fina de la línea D del sodio

Al excitar vapor de Na, parte de la radiación emitida se observa en la región amarilla del espectro. Esta radiación, conocida como *línea D* del sodio, es realmente un grupo de dos transiciones muy próximas cuyas longitudes de onda son 588.9950 y 589,5924 nm, teniendo la primera el doble de intensidad.

Estas transiciones corresponden a la transición que lleva desde los estados del nivel 3p hasta estados en el nivel 3s.

Dado que la estructura que se alcanza en esta transición es  $[Ne]3s$  mientras que la estructura electrónica de partida es  $[Ne]3p$ .

Los símbolos espectroscópicos asociados a estas configuraciones electrónicas son las siguientes:

*Estructura electrónica  $[Ne]3s$ :*

$$\ell = 0 \quad s = 1/2$$

$$L = 0 \quad S = 1/2 \quad J = 1/2$$

$$\text{multiplicidad} \quad 2S + 1 = 2$$

$$\text{Símbolo} \Rightarrow ^2S_{1/2}$$

Estructura electrónica [Ne]3p:

$$\ell = 1 \quad s = 1/2$$

$$L = 1 \quad S = 1/2 \quad J = 1/2; \quad 3/2$$

$$\text{multiplicidad} \quad 2S + 1 = 2$$

$$\text{Símbolos} \Rightarrow {}^2P_{1/2} \quad \text{y} \quad {}^2P_{3/2}$$

Para la configuración electrónica [Ne]3p hay dos estados,  $2P_{1/2}$  y  $2P_{3/2}$  de energía diferente.

Por lo tanto, un tránsito electrónica  $3p \rightarrow 3s$  dará lugar a dos líneas en el espectro electrónico del sodio o en todo átomo que posea un electrón desapareado en el estado s tal como se aprecia en la Fig. 4.8.

En la

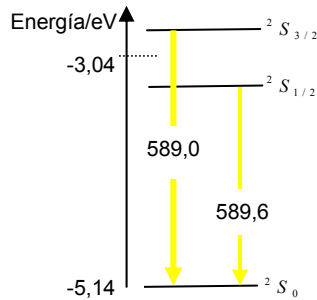


Fig. 4.8: Transiciones (en  $\lambda/\text{nm}$ ) que dan lugar al doblete de la línea D del sodio. La diferencia de energía entre los estados excitados es

$$E({}^2P_{3/2}) - E({}^2P_{1/2}) = h \cdot c \cdot \left( \frac{1}{589 \times 10^{-9}} - \frac{1}{589,6 \times 10^{-9}} \right)$$

$$E({}^2P_{3/2}) - E({}^2P_{1/2}) = 3,43 \times 10^{-22} \text{ J} \Rightarrow 6,62 \times 10^{23} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Se puede demostrar que la energía de un estado caracterizado por los números cuánticos  $\ell$ ,  $s$  y  $j$  está dada por la expresión

$$E_{\ell,s,j} = \frac{1}{2} h.c.\alpha [j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)]$$

La constante  $\alpha$  describe el acoplamiento espín-órbita. En el caso de la línea D del sodio, la diferencia experimental entre los estados  $2P_{3/2}$  y  $2P_{1/2}$  vale  $17,2 \text{ cm}^{-1}$ . Luego

$$E({}^2P_{3/2}) - E({}^2P_{1/2}) = \frac{3}{2} h.c.\alpha \Rightarrow \frac{E({}^2P_{3/2}) - E({}^2P_{1/2})}{h.c} = \frac{3}{2} \alpha = 17,2 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \alpha = 11,4 \text{ cm}^{-1}$$

En la Tabla 4.3 se listan valores de la constante de acoplamiento espín-órbita para otros metales alcalinos

Tabla 4.3: Constantes de acoplamiento espín-órbita en metales alcalino

	Li	K	Rb	Cs
$\alpha/\text{cm}^{-1}$	0,23	38,5	158	370

## Efecto Zeeman

Los campos magnéticos tienen un efecto importante en el patrón de los espectros atómicos. Este efecto fue descubierto por el holandés Pieter Zeeman en 1896 y Premio Nobel de Física en 1902.

Los momentos magnéticos asociados a los momentos angulares orbitales, de espín y/o totales se acoplan al campo externo. Este acoplamiento genera una redistribución de estados con energías diferentes.

En general, un estado caracterizado por un momento angular total  $J$  experimenta un desdoblamiento en  $2J+1$  estados. Este desdoblamiento es coincidente con el grado de degeneración del nivel en cuestión.

Se observan dos grandes tipos de patrones de desdoblamientos que se conocen bajo las designaciones de efecto Zeeman normal y anómalo. El primer tipo de desdoblamiento, aunque menos frecuente, se observa en sistemas donde no existen electrones desapareados (por ejemplo los metales alcalinos térreos como Ca), mientras que el segundo se presenta en átomos con electrones desapareados (Como es el caso del átomo de sodio).

En el caso del Na, los estados  ${}^2P_{3/2}$  se desdoblan en cuatro estados caracterizados por los  $2J+1$  valores de  $m_J$  ( ${}^2P_{3/2}; {}^2P_{1/2}; {}^2P_{1/2}; {}^2P_{3/2}$ ). El valor  $m_J$  correspondiente a la proyección del momento angular total en

la dirección del campo externo, juega el mismo papel que el momento magnético  $m$  respecto del momento angular orbital  $\ell$ ).

Asimismo, los estados  $^2P_{1/2}$  se desdoblan en dos estados caracterizados por los  $2 \cdot \frac{1}{2} + 1$  valores. Por lo tanto,  $^2P_{-1/2}$ ;  $^2P_{1/2}$ . Finalmente el estado  $^2S_{1/2}$  se desdobla en dos estados  $^2S_{-1/2}$ ;  $^2S_{1/2}$ .

En presencia del campo magnético externo, el número de transiciones se incrementa. La regla de transición que se debe satisfacer  $\Delta m_j = 0, \pm 1$ . En la siguiente figura se esquematiza el patrón de desdoblamiento

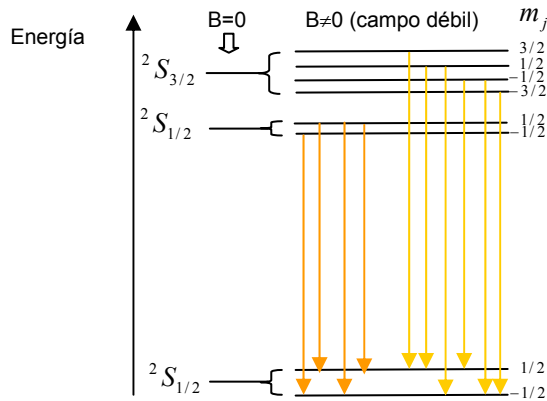


Fig. 4.9: Desdoblamiento de los estados de energía en presencia de un campo magnético débil. Se detallan las transiciones que deben cumplir con la regla de selección  $\Delta m_j = 0, \pm 1$ .

### Aplicaciones del efecto Zeeman

Consideremos el patrón de transiciones observados para el átomo de Hg en fase gaseosa (Fig. 4.10),

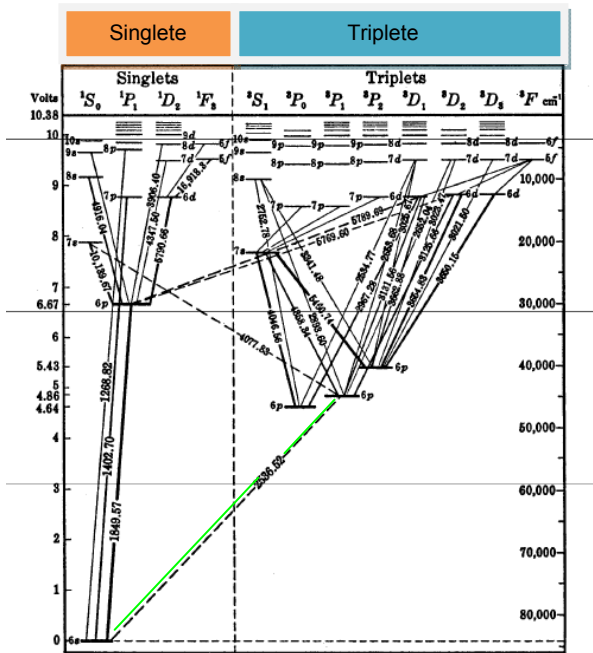


Fig. 4.10: Transiciones observadas Hg(g) y de utilidad experimental. A diferencia del descrito para el He, es posible observar transiciones con cambio en la multiplicidad (Este es el caso de la línea característica de 254 nm en la región UVC del espectro (200-280 nm). (El espectro que se muestra ha sido tomado del texto de G. Herzberg, "Atomic Spectra & Atomic Structure", Dover Publishing, 1937).

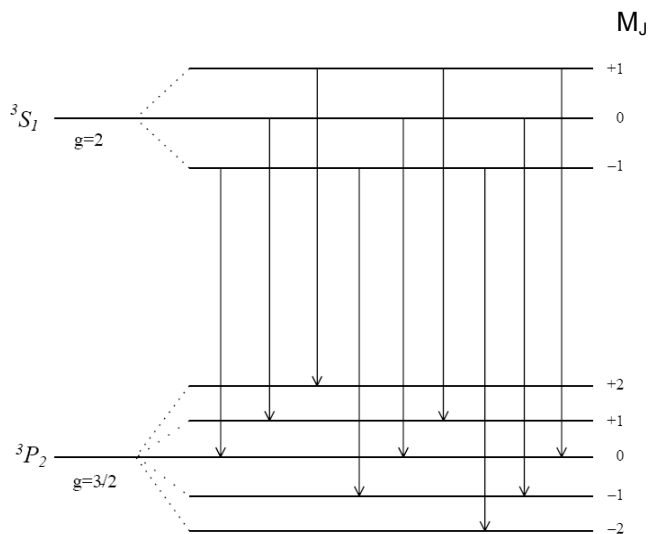
En presencia de un campo magnético, el Hg experimenta el efecto Zeeman, el cual puede ser empleado con fines analíticos para determinar la presencia de este metal tóxico en el ambiente.

Análisis del desdoblamiento de la línea verde a 546 nm correspondiente al Hg: Esta sustancia en el estado fundamental tiene 2 electrones en el estado 6s. Tal como se indicara, existen dos grupos de estados electrónicos, los correspondientes a los estados singletes y los correspondientes al estado triplete.

Sin embargo, para la configuración 6s7s existe una configuración con estado triplete. Debe considerarse que la transición  $7s \rightarrow 6s$  está doblemente prohibida. El decaimiento del electrón ocurrirá al estado 6p, de manera que en este estado excitado, la configuración es 6s6p con multiplicidad 3, tanto para el de partida como para el de llegada. El estado de partida se caracteriza porqué  $L=0, S=1$  y  $J=0$ , y por lo tanto tiene una configuración  $7^3P_1$  y el de llegada ( $L=1, S=1$   $J=0, 1, 2$ ).

Esta diversidad de estados finales  $6^3P_0, 6^3P_1$  y  $6^3P_2$ , indicados en el diagrama y que parten del estado  $7^3S_1$  se observan a las longitudes de onda 405, 436 y 545,1 nm.

Para esta última transición se observa en el espectro una línea a 545,1 nm de color verde. Al aplicar el campo magnético, los estados correspondientes a cada nivel degenerado se desdoblan en  $2J+1$ . Para el caso de la transición  $7^3S_1 \rightarrow 6^3S_2$  se observa el siguiente patrón de desdoblamientos:



El nivel  $^3S_1$  posee un  $J=1$ . En presencia del campo magnético, este se desdobla en 3 estados con  $M_J=-1, 0$  y  $-1$ . En el caso del nivel  $^3P_2$ , el nivel se desdobla en 5 estados con  $M_J= +2, +1, 0, -1, -2$ .

La regla de transición establece que  $\Delta M_J= 0, \pm 1$ , de manera que se debieran observar 9 transiciones.



El efecto Zeeman se aplica al desarrollo de equipos para detectar Hg en muestras que contengan este metal o derivados organomercúricos. En general son equipos portátiles como el que se muestra en la siguiente figura.

Este tipo de equipo trabaja con una lámpara de Hg colocada en un campo magnético permanente y analiza la transición a 254 nm, que en estas condiciones se desdobla en tres transiciones, de las cuales dos de ellas son registradas en el analizador.

# CAPÍTULO 5

## Estructura electrónica de moléculas

### Aproximación de Born-Oppenheimer

El tratamiento de un sistema constituido por N núcleos y por n electrones presenta una complejidad importante

Los programas de cálculo molecular resuelven la estructura electrónica tanto de moléculas sencillas como las diatómicas y poliatómicas en general, estructuras metálicas, etc.

Estos programas se basan en la denominada aproximación de Born-Oppenheimer, que constituye una herramienta muy valiosa para atacar este tipo de sistemas.

Hamiltoniano de una molécula con N núcleos A, B, C,... de masas nucleares  $M_A, M_B, M_C, \dots$  y n electrones (1, 2, 3,...) cada uno de masa m debe contener toda la información asociada a las variables dinámicas del sistema en consideración. Así, el operador puede escribirse como:

$$\hat{H} = \hat{T} + V \quad \text{con} \quad \hat{T} = \hat{T}_{\text{núcleos}} + \hat{T}_{\text{electrones}}$$

$$\hat{T}_{\text{núcleos}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad ; \quad \hat{T}_{\text{electrones}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2$$

$$V = V_{NN} + V_{eN} + V_{ee} \quad \text{con} \quad V_{NN} = \sum_A \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e_0^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad \text{y} \quad V_{eN} = -\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}}$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Luego, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo está dada por

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Donde la función de onda depende tanto de las coordenadas de los electrones como de los núcleos.

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n, R_1, R_2, R_3, \dots, R_N) = \Psi(|r\rangle, |R\rangle) \quad \text{Ec. 5.1}$$

Con  $|r\rangle$  y  $|R\rangle$  se simboliza los distintos grupos de coordenadas. Esta función está asociada a partículas con masas muy diferentes, al menos la masa de un electrón es 1840 veces más pequeña que la de un protón, de manera que la velocidad de las partículas involucradas son considerablemente muy diferentes

Esta consideración es la base de la aproximación de Born-Oppenheimer

El operador de Hamilton puede reescribirse considerando los movimientos de los núcleos por un lado ( $\hat{T}_{\text{núcleos}}$ ) y el de los electrones en el campo creado por estos núcleos ( $\hat{H}_e$ ).

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{núcleos}} + \hat{H}_e \quad \text{Ec. 5.2}$$

Al operador  $\hat{H}_e$  se le denomina "electrónico" y contiene todos los operadores restantes distintos a los asociados al operador energía cinética de los núcleos.

$$\hat{H}_e = \hat{T}_{\text{electrones}} + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee} \quad \text{Ec. 5.3}$$

Considerando la diferencia en las velocidades de los electrones y los núcleos, se puede realizar una suposición sobre la función de onda total para separar los movimientos de las distintas partículas. Así, la función de onda se puede escribir

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n, R_1, R_2, R_3, \dots, R_N) = \Omega(\vec{R}) \cdot \Phi_e(\vec{r}) \quad \text{Ec. 5.4}$$

La función de onda  $\Phi_e$  se denomina la función de onda electrónica y depende de la configuración espacial de los núcleos a través del término VNN presente en la expresión del operador  $\hat{H}_e$ . Esta expresión es en principio es en una primera aproximación. En general debiera considerarse una combinación lineal de este tipo de productos que abarque la mayor cantidad de estados posibles. Lo discutiremos en otra sección.

A la función de onda electrónica se le impone que cumpla con la Ec. 5.5,

$$\hat{H}_e \Phi_e = E_e(R) \cdot \Phi_e \quad \text{Ec. 5.5}$$

Donde ahora la energía electrónica  $E_e(R)$  es una función de la posición de los núcleos y varía paramétricamente con las distancias internucleares.

Aplicando el operador de Hamilton a la función de onda se obtiene

$$\begin{aligned} \hat{H} \Omega(\vec{R}) \cdot \Phi_e(\vec{r}) &= (\hat{T}_n + H_e) \Omega(\vec{R}) \cdot \Phi_e(\vec{r}) = \\ \hat{T}_n \Omega(\vec{R}) \cdot \Phi_e(\vec{r}) &+ H_e \Omega(\vec{R}) \cdot \Phi_e(\vec{r}) = \end{aligned} \quad \text{Ec. 5.6}$$

$$\Phi_e(\vec{r}) [\hat{T}_n \Omega(\vec{R})] + \Omega(\vec{R}) [H_e \Phi_e(\vec{r})] = E \Omega(\vec{R}) \cdot \Phi_e(\vec{r})$$

*Re ordenando*

$$\Phi_e(\vec{r}) [\hat{T}_n \Omega(\vec{R})] = [E - E_e(R)] \Omega(\vec{R}) \Phi_e(\vec{r}) \quad \text{Ec. 5.7}$$

*Dividiendo por  $\Phi_e(\vec{r})$*

$$\hat{T}_n \Omega(\vec{R}) = [E - E_e(R)] \Omega(\vec{R}) \quad \text{Ec. 5.8}$$

La última expresión puede reescribirse como

$$\left\{ \hat{T}_n - [E - E_e(R)] \right\} \Omega(\vec{R}) = 0 \quad \text{Ec. 5.9}$$

Esta ecuación tiene la forma general de la ecuación de Schrödinger

$$[\hat{T} + V - E] \Omega = 0 \quad \text{Ec. 5.10}$$

Si se identifica  $V = E_e(R)$

La ecuación en cuestión describe el movimiento de los núcleos sometidos a un potencial  $E_e(R)$ .

Luego, la energía electrónica actúa como la energía de recuperación asociada al movimiento oscilatorio de los núcleos en sus posiciones de equilibrio en una molécula.

Por lo tanto,  $E_e(R)$  juega el papel equivalente (no igual) al del potencial de recuperación de Hooke. En efecto, si existe una posición  $R_0$  de equilibrio, donde  $E_e(R_0)$  alcanza un mínimo, y los desplazamientos de los núcleos se realizan en el entorno de  $R_0$ , entonces es posible desarrollar  $E_e(R)$  como una serie de la diferencia  $(R-R_0)$

$$E_e(R - R_0) = E_e(R_0) + \frac{\partial E_e}{\partial R}(R - R_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_e}{\partial R^2}(R - R_0)^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 E_e}{\partial R^3}(R - R_0)^3 + \dots$$

$$\frac{\partial E_e}{\partial R} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial^2 E_e}{\partial R^2} = k \quad ; \quad \frac{\partial^3 E_e}{\partial R^3} = K \quad \text{Ec. 5.11}$$

$$E_e(R - R_0) - E_e(R_0) = \frac{1}{2} k \cdot (R - R_0)^2 + \frac{1}{3!} K \cdot (R - R_0)^3 + \dots$$

Admitiendo que la energía en el mínimo  $E_e(R_0)=0$ , y que la concavidad es relativamente constante, de manera que  $K \sim 0$  se obtiene una ecuación similar a la empleada para el oscilador armónico

$$\left\{ \hat{T}_n + \frac{1}{2} k \cdot (R - R_0)^2 \right\} \Omega(\vec{R}) \approx E \cdot \Omega(\vec{R})$$

Por lo tanto, la energía electrónica se puede asimilar a la energía potencial, y al conjunto de valores de esta energía para distintas configuraciones geométricas de los núcleos se le denomina “superficie de energía potencial”. Esta superficie es la base para la descripción de los procesos elementales en cinética química.

## Combinación lineal de orbitales atómicos. Método variacional

La distribución de carga entre distintos núcleos puede calcularse si se cuenta con una base de funciones de onda completa y exacta.

Las funciones de onda que describen las orbitales atómicas de los átomos separados constituyen una base conveniente para este tipo de estudios.

Consideremos la molécula más sencilla: H<sub>2</sub><sup>+</sup> (molécula-ión hidrógeno). Si se adoptan las orbitales 1s de los átomos separados como funciones de partida, entonces la combinación lineal de este tipo de orbitales puede constituirse un procedimiento simple para construir las funciones de distribución de la carga electrónica entre núcleos.

La ventaja de tomar funciones de onda atómicas radica en el conocimiento de sus propiedades, por ser soluciones de la ecuación de Schrödinger de átomos separados.

Las funciones de onda de partida pueden ser cualesquiera. Para el caso de un sistema de dos núcleos (A y B) y un electrón como en H<sub>2</sub><sup>+</sup>, se pueden tomar dos funciones atómicas  $\phi_A$  y  $\phi_B$  cuyas propiedades se conocen a priori. La combinación lineal podrá expresarse como:

$$\Phi = c_A\phi_A + c_B\phi_B$$

Los coeficientes de esta combinación lineal no son conocidos a priori, pero se deben elegir de manera que la energía de la molécula sea lo más próxima a la solución verdadera. Este procedimiento es la base del método de combinación lineal de orbitales atómicos o método CLOA. La búsqueda de los coeficientes que minimizan la energía se conoce como método variacional.

### Molécula ión-hidrógeno

El operador de Hamilton electrónico  $\hat{H}_e$  para esta molécula (esquemática en la Fig. 5.1) se escribe de la siguiente manera:

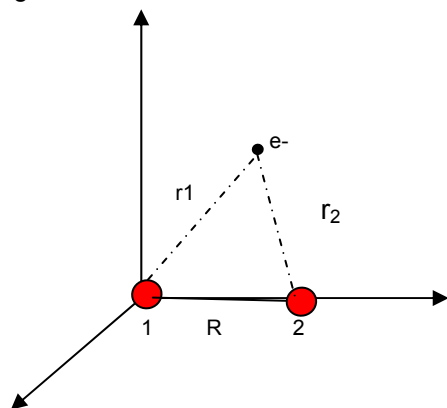


Fig. 5.1: Sistema de tres partículas

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Z_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Z_B e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{Z_A Z_B e_0^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad \text{Ec. 5.12}$$

$$H_e \Phi = E_e(R) \cdot \Phi$$

La función de onda

$$\Phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \quad \text{Ec. 5.13}$$

Trabajando sobre la ecuación de Schrödinger

$$H_e(c_1\phi_1 + c_2\phi_2) = E_e(c_1\phi_1 + c_2\phi_2) \quad \text{Ec. 5.14}$$

Multiplicando por el conjugado de la función de onda,  $\Phi^* H_e \Phi = E_e \Phi^* \cdot \Phi$

Integrando, y admitiendo que las funciones de onda son reales, la energía ( que es una función paramétrica de la distancia internuclear) se expresa:

Luego,

$$E_e(R) = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad \text{Ec. 5.16}$$

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = c_1^2 \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + 2c_1c_2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle + c_2^2 \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle$$

y considerando  $\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle = 1$ ;  $\Rightarrow \langle \Phi | \Phi \rangle = c_1^2 + 2c_1c_2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle + c_2^2$

Similarmemente  $\langle \Phi | H_e | \Phi \rangle = c_1^2 \langle \phi_1 | H_e | \phi_1 \rangle + 2c_1c_2 \langle \phi_2 | H_e | \phi_1 \rangle + c_2^2 \langle \phi_2 | H_e | \phi_2 \rangle$



Introduciendo la siguiente nomenclatura

$$S = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$$

$$H_{11} = \langle \phi_1 | H_e | \phi_1 \rangle \quad ; H_{12} = H_{21} = \langle \phi_2 | H_e | \phi_1 \rangle \quad ; H_{22} = \langle \phi_2 | H_e | \phi_2 \rangle$$

El significado de estas cantidades es:

**S**, llamado integral de solapamiento: Da cuenta de la extensión en la que dos funciones de onda de átomos diferentes pueden superponerse en el proceso de formación del enlace

**Hii**, llamada integral coulombica, a veces representada por la letra griega  $\alpha$ : Da cuenta de la energía requerida para "arrancar" un electrón del i-ésimo átomo y llevarlo al infinito,

**Hij**, llamada integral de resonancia, a veces representada por la letra griega  $\beta$ : Da cuenta de la energía asociada al proceso de ruptura de un enlace entre dos átomos cualesquiera separados a la distancia R.

Las integrales de solapamiento y de resonancia dependen de la configuración espacial de los núcleos, y por lo tanto variarán con la distancia de separación entre ellos.

Luego,

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2$$

$$\langle \Phi | H_e | \Phi \rangle = c_1^2H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2H_{22} = c_1^2\alpha_{11} + 2c_1c_2\beta + c_2^2\alpha$$

Luego

$$(c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2)E_e = c_1^2H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2H_{22}$$

El teorema variacional establece que los coeficientes de la combinación lineal de funciones elegidas deben ser tales que la energía calculada sea mayor o igual que el valor verdadero ( $\epsilon_0$ ). Esto es

$$E_e \geq \epsilon_0$$

Para que se verifique la condición requerida por el teorema, los coeficientes serán aquellos que satisfagan simultáneamente

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$$

Luego

$$(2c_1 + 2c_2S)E = 2c_1H_{11} + 2c_2H_{12}$$

$$(2c_2 + 2c_1S)E = 2c_2H_{22} + 2c_1H_{12}$$

Agrupando

$$c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - E.S) = 0$$

$$c_1(H_{12} - ES) + c_2(H_{22} - E) = 0$$

El método conduce a un sistema de ecuaciones lineales que tiene solución si se verifica que el determinante de los coeficientes es idénticamente nulo (la solución trivial no nos interesa).

$$c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - E.S) = 0$$

$$c_1(H_{12} - ES) + c_2(H_{22} - E) = 0$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - E.S \\ H_{12} - ES & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

Ec. 5.17

Reemplazando por  $\alpha$  y  $\beta$  para moléculas homonucleares (mismos núcleos  $H_{11}=H_{22}=\alpha$ )

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - E.S \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Ec. 5.18

Resolviendo la cuadrática

$$\alpha - E = \pm(\beta - ES)$$

Luego, tendremos dos soluciones para la energía,  $E_+$  y  $E_-$ , que quedan expresadas de la siguiente manera

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad \text{Ec. 5.19}$$

Reemplazando los valores de las energías en el sistema de ecuaciones se obtienen dos juegos de funciones de onda:

Para  $E_+$ :

$$c_1 \left( \alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \right) + c_2 \left( \beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \cdot S \right) = 0$$

$$c_1 (\alpha(1 + S) - (\alpha + \beta)) + c_2 (\beta(1 + S) - (\alpha + \beta) \cdot S) = 0$$

$$c_1 (\alpha S - \beta) + c_2 (\beta - \alpha \cdot S) = 0$$

Luego

$$c_1 = c_2$$

Finalmente

$$\Phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} (\phi_1 + \phi_2) \quad \text{Ec. 5.20}$$

Para  $E_-$ :

$$c_1 \left( \alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \right) + c_2 \left( \beta - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \cdot S \right) = 0$$

$$c_1 (\alpha(1 - S) - (\alpha - \beta)) + c_2 (\beta(1 - S) - (\alpha - \beta) \cdot S) = 0$$

$$c_1 (-\alpha S + \beta) + c_2 (\beta - \alpha \cdot S) = 0$$

Luego

$$c_1 = -c_2$$

Finalmente

$$\Phi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}} (\phi_1 - \phi_2) \quad \text{Ec. 5.21}$$

Representación de las soluciones. Funciones de ondas moleculares o estados ligantes y antiligantes.

La distribución de carga entre los núcleos en la molécula ión-hidrógeno se calcula de la siguiente manera:

$$\Phi_+^* \Phi_+ = \frac{1}{2(1 + S)} (\phi_1 + \phi_2)^2 = \frac{1}{2(1 + S)} (\phi_1^2 + 2\phi_1\phi_2 + \phi_2^2) \quad \text{Ec. 5.22}$$

La Ec. 5.22 indica que la densidad electrónica entre los núcleos, además de las contribuciones de individuales, contiene un término que describe la contribución adicional a la densidad electrónica descrita por el término  $2 \cdot \phi_1 \phi_2$ .

Este término, al incrementar la densidad electrónica entre las cargas positivas, disminuye la contribución desestabilizante de la repulsión internuclear a la energía del sistema. En consecuencia, esta energía es menor que la de los átomos por separados, contribuyendo a la formación y estabilización del enlace internuclear.

En la Fig. 5.2 se muestra el comportamiento de este tipo de soluciones, que describen un estado ligante.

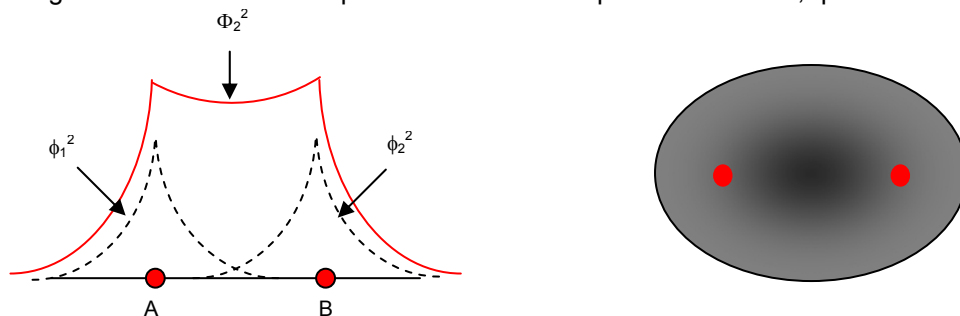
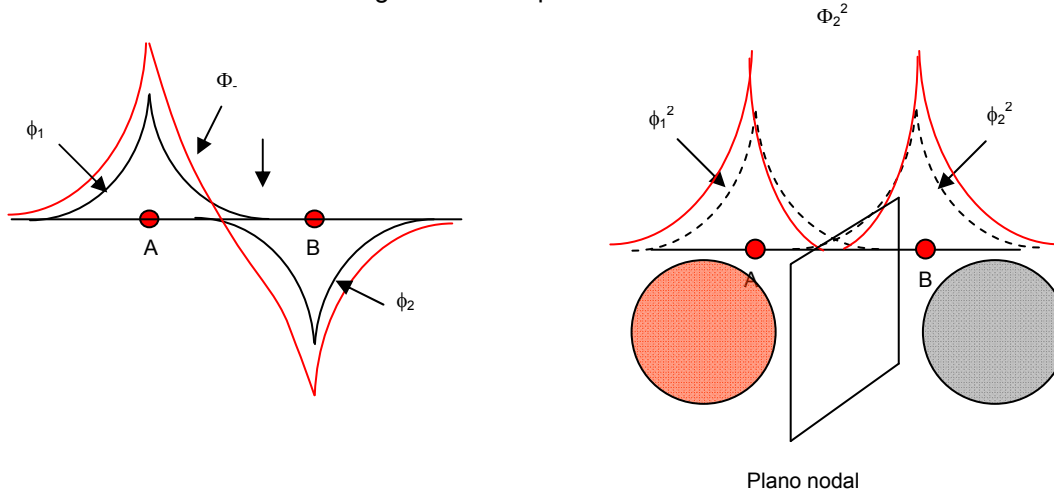


Fig. 5.2: Representación de la solución ligante y de la distribución de la densidad electrónica se esquematiza a la derecha.

Para la otra solución, se debe cumplir,

$$\Phi_+ \Phi_- = \frac{1}{2(1-S)} (\phi_1 - \phi_2)^2 = \frac{1}{2(1-S)} (\phi_1^2 - 2\phi_1\phi_2 + \phi_2^2) \quad \text{Ec. 5.23}$$

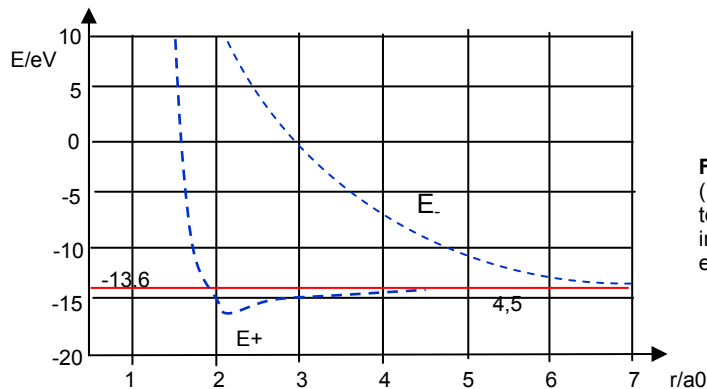
En este caso, debe observarse una disminución de la densidad de carga entre los núcleos, lo que contribuye a un aumento de la repulsión internuclear. Este estado no es estable a ninguna distancia. Esta función de onda describe un estado antiligante. El comportamiento de las soluciones se muestra en la Fig.5.3,



**Fig. 5.3:** Representación de la solución antiligante y de la distribución de la densidad electrónica se esquematiza a la derecha.

Por su parte, las energías de estos se muestran en el siguiente esquema. Hay que tener presente que tanto las integrales coulombica ( $\alpha$ ) y de resonancia ( $\beta$ ) son negativas. Luego la solución  $E_+ < E_-$ . En el gráfico, la energía se presente en relación con la del átomo de hidrógeno (-13,6 eV).

Las energías y la distancia internuclear calculadas por este modelo de aproximación son 2,35 eV (el valor experimental es 2,8 eV) y 107 pm (el valor experimental es 106 pm).



**Fig. 5.4:** Diagrama de energía de las soluciones (Ec. 5.19) para la energía de los estados ligantes y antiligantes como función de la distancia internuclear. En este gráfico, la distancia está en unidades de  $a_0$ .

### Designación de los orbitales moleculares

En el caso de en moléculas diatómicas, la componente z del momento angular orbital (a lo largo del eje internuclear) está cuantizada y se puede demostrar que toma los valores:

$$L_z = \pm m \hbar / 2\pi$$

Sin embargo, m solo puede tomar los valores  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Los orbitales moleculares se nombran en función de sus propiedades de simetría frente a un conjunto de operaciones de simetría (rotación alrededor de ejes, reflexión a través de planos, inversión a través de un centro de inversión, etc). Algunas de estas operaciones pueden no estar definidas y habrá que hallarlas en cada caso.

Los estados atómicos se indican con las letras s, p, d, f...

En el caso de las moléculas, las funciones de onda molecular u orbitales se designan por el valor de  $|m|$ . Aquellos que tengan valores de m similares a las atómicas, se indican con las letras griegas  $\sigma, \pi, \delta, \dots$

Los estados moleculares deben respetar el principio de exclusión de Pauli (es decir no puede haber dos electrones con los mismos números cuánticos).

### Propiedades de simetría de estas soluciones

Las funciones de onda moleculares describen el movimiento de un electrón en la molécula. Las soluciones presentadas aquí definen orbitales moleculares que frente a una rotación alrededor del eje internuclear, las funciones de onda moleculares no van acompañados de un cambio de signo. Estas funciones se llaman sigma ( $\sigma$ ). Sin embargo, frente a una reflexión en el plano perpendicular al eje internuclear, la función de onda molecular no cambia de signo el caso de la solución  $\Phi+$  pero si lo hace en el caso de la función de onda  $\Phi-$ . A la primera se le denomina ligante y a la segunda antiligante.

Además, si se considera que a la mitad del enlace molecular consideramos un punto que actúa como un centro de inversión, entonces, en el primer caso se observa que la función de onda no cambia de signo frente a la inversión pero si lo hace en la segunda. Por este motivo, se dice que una es par y se simboliza con la letra g (gerade, del alemán) y la otra es impar. En este último caso a la función de onda se le caracteriza con la letra u (ungerade, también del alemán). Así, la solución ligante en este caso se le indica con el símbolo  $\sigma_g$ . En el caso del estado antiligante, se adopta la nomenclatura  $\sigma^*$ , que en el caso de la molécula ión-hidrógeno se indica como  $\sigma_u^*$ .

### Símbolos espectroscópicos en moléculas

En general, el momento angular molecular se indica con la letra griega  $\Lambda$  (el equivalente a L en átomos).

Los estados moleculares que surgen de este análisis se indican, de manera similar a la discutida en átomos, de la siguiente forma

$$\text{multiplicidad } \Lambda_{\text{simetría}} \quad \text{multiplicidad} = 2S + 1$$

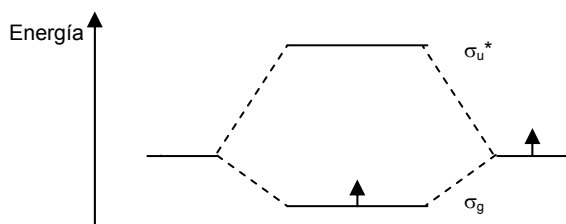
La multiplicidad se calcula sobre la base del número de electrones desapareados presentes en cada molécula. La simetría indica si la función de onda es par (g) o impar (u).

Todas las funciones de onda tipo sigma tienen un momento angular orbital igual a 0. En el caso de los átomos, cuando este era el caso se le indicaba con la letra S, pero en el caso de moléculas se usan las letras griegas equivalentes pero en mayúsculas. Así, para esta molécula, el símbolo espectroscópico se indica con la letra griega  $\Sigma$ .

En la molécula ión-hidrógeno existe un único electrón. La multiplicidad, de manera similar a la hallada en el caso de átomos, será 2.

Así el estado ligante se le asigna el símbolo espectroscópico  ${}^2\Lambda_g$ , mientras que para el antiligante,  ${}^2\Lambda_u$ . La configuración electrónica de esta molécula se indica  $\sigma_g 1s$

*Representación cualitativa del cambio energético:* En general, es posible una esquematización sencilla del cambio de energía al formarse un enlace entre dos átomos. Este tipo de esquema se muestra a continuación.

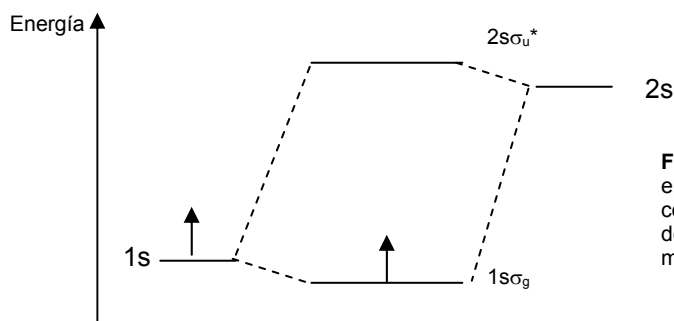


**Fig. 5.5:** Esquema sencillo para describir la formación de los enlaces ligantes y antiligantes. Obsérvese que el enlace antiligante se desestabiliza en mayor extensión que lo que se estabiliza en estado enlazante o ligante.

### Otros tipos de combinaciones resultantes para la molécula-ión hidrógeno.

La combinación de funciones 1s no es la única. Se pudieron combinar las 2s, las 2p, etc de manera conveniente.

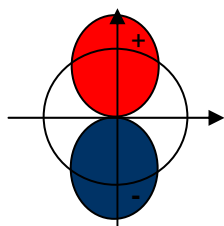
En general, si la diferencia de energía entre los orbitales atómicos a combinar es muy grande (como la que existe entre una orbital 1s y otra 2s, por ejemplo), la combinación resultante es tan lábil que una de las soluciones se asemeja más al orbital 1s y la otra al orbital 2s.



**Fig. 5.6:** Esquema sencillo para describir la formación de los enlaces ligantes y antiligantes entre distintos orbitales atómicos. Obsérvese que el enlace ligante es más semejante al del orbital atómico de menor energía y el antiligante al de mayor energía en esta combinación lineal de estados.

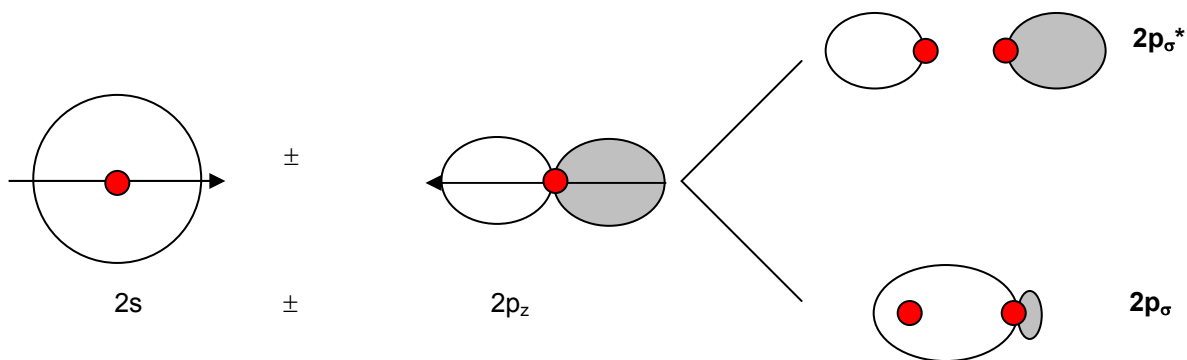
Otro factor a considerar es la naturaleza de las funciones de onda (supondremos que se combinan las soluciones reales).

Definiremos como  $z$  la dirección del eje internuclear (por convención). Así, la combinación de las funciones de onda  $1s$  o  $2s$  con una función de onda  $2p_x$  o una función de onda  $2p_y$  no tiene lugar en el proceso de formación del enlace, ya que la integral de superposición es idénticamente nula para todas las distancias (Fig. 5.7).



**Fig. 5.7:** Esquema sencillo para describir la superposición de un estado  $p$  con un estado  $s$ . La combinación lineal de estados que se esquematiza en esta figura tiene una integral de superposición nula. De manera similar a la indicada para la combinación entre dos funciones tipo  $s$  y  $p_x$  o  $s$  y  $p_y$ , la combinación entre dos funciones  $p_x$  y  $p_y$  es idénticamente nula.

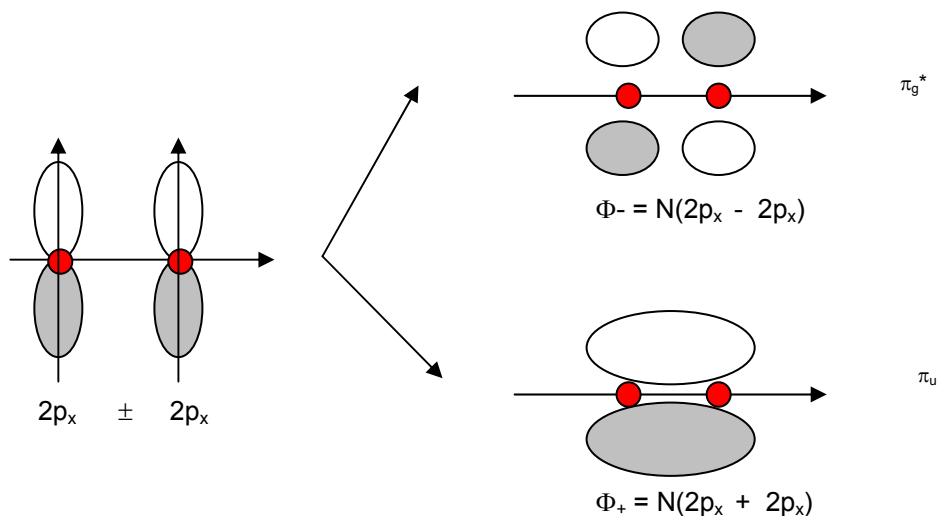
La situación es distinta para la combinación entre una función  $2s$  y una función  $2p_z$  de átomos diferentes. La diferencia de energía no es tan grande como para que la superposición se vea afectada y la combinación no tiene una integral de superposición idénticamente nula. Esta combinación se representa en la Fig. 5.8,



**Fig. 5.8:** Esquema sencillo para describir la superposición de un estado  $2p_z$  con un estado  $2s$ . La combinación lineal de estados que se esquematiza en esta figura conduce a dos estados de simetría sigma, uno ligante ( $2p_\sigma$ ) y otro antiligante que presenta un plano nodal entre los núcleos.

La combinación que se esquematiza en la Fig. 5.8 genera orbitales con simetría sigma (observar que frente a la rotación alrededor del eje internuclear no cambia el signo de la función de onda que describe el estado del sistema). Esta es la razón de la nomenclatura indicada a la derecha de cada orbital molecular (OM).

Finalmente, una combinación que resulta de interés es la que proviene de dos orbitales atómicos tipo  $2p_x$  o  $2p_y$ . Analizaremos los esquemas indicados en la Fig.5.9,

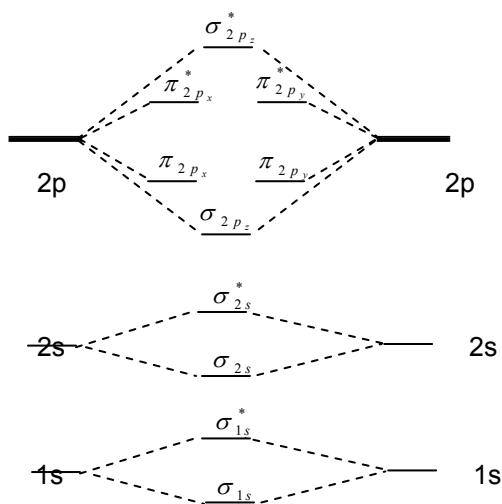


**Fig. 5.9:** Esquema sencillo para describir la superposición de dos estados  $2p_x$ . La combinación lineal de estados que se esquematiza en esta figura conduce a dos estados de simetría pi, uno ligante ( $\pi_\sigma$ ) y otro antiligante ( $\pi_g^*$ ) que presentan un plano nodal, pues al rotar alrededor del eje  $z$  la función de onda cambia de signo. La nomenclatura  $u$  y  $g$  se origina en el cambio de signo de la función de onda frente a la operación de inversión a través del centro de inversión, ubicado en este caso, entre los dos núcleos.

Esta combinación conduce a un par de funciones que cambia de signo frente a una rotación alrededor del eje internuclear. Esto es característico de las orbitales moleculares  $\pi$ . Una de ellas tiene simetría par frente a la inversión a través del centro de inversión y otra es impar. Se puede observar que la combinación ligante  $\Phi+$  es impar, mientras que la ligante es  $\Phi-$  es par. La constante N vale  $\sqrt{2}$ .

### Distribución de los estados moleculares basados en este modelo de análisis

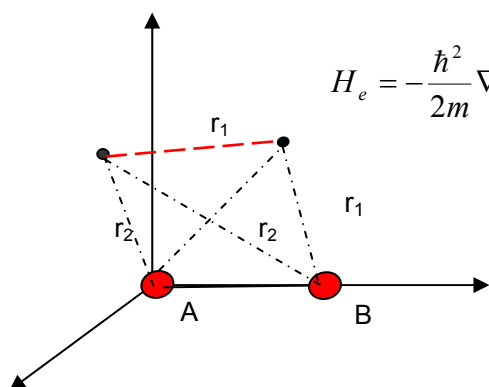
Dependiendo de la carga de los núcleos existen dos distribuciones características de los estados moleculares. Una de ellas se esquematiza en la Fig 5.10. Los electrones en moléculas complejas se acomodan respetando el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund de máxima multiplicidad. El diagrama siguiente se emplea para describir la estructura electrónica de moléculas de O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, etc. Para las otras moléculas, el ordenamiento energético de los estados es el siguiente  $(\pi 2p_x, \pi 2p_y) < \sigma 2p_z$ .



**Fig. 5.10:** Distribución de estados moleculares resultantes de la combinación lineal de orbitales atómicos pertenecientes a átomos idénticos. En esta distribución la nomenclatura empleada indica que tipos de orbitales atómicos fueron empleados en la combinación lineal. Así, dos estados atómicos 2px conducen a dos estados moleculares  $\pi 2p_x$  ligante (de menor energía) y antiligante de mayor energía.

### Molécula de hidrógeno

El problema presenta la complejidad de un sistema con dos electrones y dos núcleos. Para este sistema, el operador de Hamilton electrónico toma la forma



$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Z_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{Z_B e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{Z_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{Z_B e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} + \frac{Z_A Z_B e_0^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

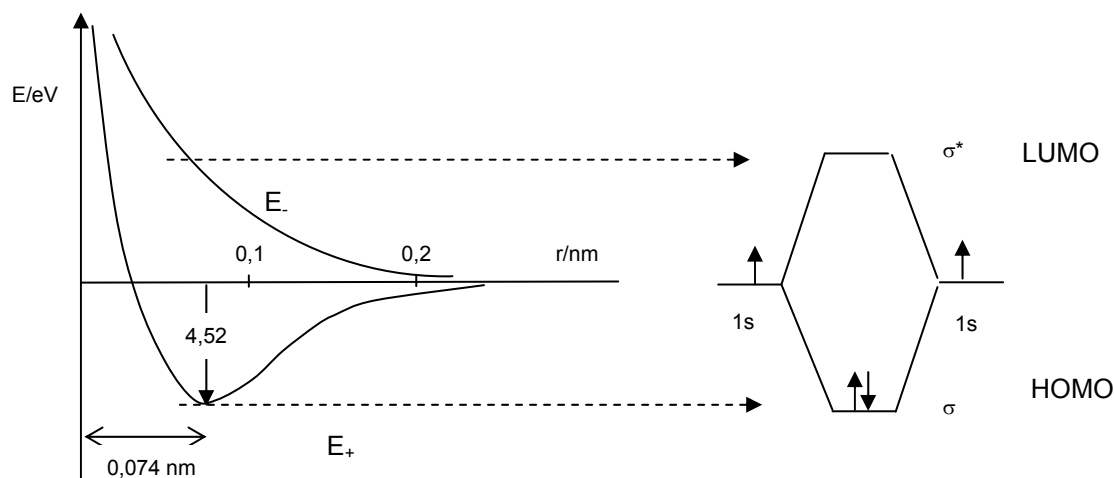
La función de onda molecular para un electrón se escribe como en los casos previos

$$\begin{aligned} \Phi(1) &= c_1 \phi_1(1) + c_2 \phi_2(1) \\ \Phi(2) &= c_1 \phi_1(2) + c_2 \phi_2(2) \end{aligned}$$

Sin embargo, para el sistema de dos electrones la función de onda molecular corresponde a un sistema con dos electrones. En este sistema es necesario considerar las funciones de onda de espín, que agruparemos en un término  $f(\alpha, \beta) = \alpha \cdot \beta$  por simplicidad (No se incluye la constante de normalización).

$$\begin{aligned} \Psi_+(1,2) &= \Phi_+(1) \cdot \Phi_+(2) = \{c_1 \phi_1(1) + c_2 \phi_2(1)\} \{c_1 \phi_1(2) + c_2 \phi_2(2)\} \cdot f(\alpha, \beta) \\ \Psi_-(1,2) &= \Phi_-(1) \cdot \Phi_-(2) = \{c_1 \phi_1(1) - c_2 \phi_2(1)\} \{c_1 \phi_1(2) - c_2 \phi_2(2)\} \cdot f(\alpha, \beta) \end{aligned} \tag{Ec. 5.24}$$

La configuración de la molécula de H<sub>2</sub> en su estado fundamental se indica como ( $\sigma_{g1s}$ )<sup>2</sup>. El comportamiento de la energía electrónica se esquematiza en la siguiente figura.



**Fig. 5.11:** Comportamiento de la energía electrónica como función de la distancia internuclear en la molécula de hidrógeno. Se observa que el estado ligante presente un mínimo a 0,074 nm aproximadamente con una energía de enlace de 4,52 eV. A la izquierda se esquematizan los resultados de esta combinación de orbitales atómicos 1s y la distribución de electrones respetando el principio de exclusión de Pauli.

En el diagrama previo se introduce la nomenclatura HOMO – LUMO, que describe los estados moleculares de mayor energía ocupados (Highest Occupied Molecular Orbital) y el orbital desocupado de menor energía (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), de utilidad en la descripción de las propiedades y reactividad de las moléculas poliatómicas.

## Moléculas diatómicas homonucleares

La construcción de la distribución de los estados electrónicos en moléculas diatómicas homonucleares (igual tipo de núcleo, H<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, etc) se basa en el esquema previamente esbozado. Sin embargo, el ordenamiento de los estados depende de la carga nuclear, de manera que puede verificarse una distribución determinada para átomo por debajo del nitrógeno y otra a partir del oxígeno.

### Orden de enlace

En una molécula diatómica homonuclear (como en cualquier otro tipo de molécula), los electrones pueden ocupar estados enlazantes y antienlazantes. La distribución de electrones entre estos estados determina la fuerza del enlace internuclear.

En moléculas diatómicas homonucleares se define el orden de enlace, que es un parámetro que es una medida del “número de enlaces” que conectan dos núcleos (0,  $\frac{1}{2}$ , 1, 2 y 3).

Por orden de enlace OE (Ec. 5.25) se entenderá a la semisuma del número de orbitales enlazantes (N) ocupados menos el número de orbitales antienlazantes (N\*) ocupados, Este parámetro es una medida de la estabilidad de la molécula. A mayor OE, mayor será la estabilidad de la misma.

$$OE = \frac{1}{2}(N - N^*) \quad \text{Ec. 5.25}$$

A continuación se indica la distribución electrónica de moléculas diatómicas sencillas y sus órdenes de enlace correspondientes.

Estado electrónico	Li2	Be2	B2	C2	N2	O2	F2	Ne2
$\sigma^*2pz$								$\uparrow\downarrow$
$\pi^*2px, \pi^*2py$								
$\sigma2pz$						$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\pi2px, \pi2py$			$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\sigma^*2s$		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma2s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Orden de enlace	1	0	1	2	3	2	1	0

Por ejemplo, en la molécula de H<sub>2</sub>, no existe ningún electrón ocupando estados antiligantes o antienlazantes. Luego, N=2 y OE = 1. Este resultado es equivalente a escribir H-H para la molécula de hidrógeno.

Para la molécula de He<sub>2</sub>, en su estado fundamental se hallan ocupados igualmente los estados ligantes o enlazantes como los antienlazantes, esto es, N=2 y N\*=2. Luego, OE=0, indicando que esta molécula no debe existir, al menos en su estado fundamental.

Observar que en el nitrógeno se produce el entrecruzamiento entre configuraciones, determinando que en elemento siguiente, O<sub>2</sub>, el estado sea triplete. Este entrecruzamiento se resalta en este esquema para su visualización.

Las líneas describen muy cualitativamente la variación de la energía al pasar del átomo de litio al de neón.

En la Tabla 1 se listan las configuraciones electrónicas de distintas moléculas diatómicas homonucleares y de algunos de sus iones, así como el orden de enlace, la energía de disociación espectroscópica (De) y la distancia de enlace de equilibrio Re.

**Tabla 1:** Configuración electrónica, símbolo espectroscópico, orden de enlace, distancia de equilibrio y energía de disociación de moléculas diatómicas homonucleares y alguno de sus iones.

Molécula o ión	Configuración electrónica	Símbolo/Término	Orden de enlace	Re/ 10-10 m	De/ eV
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	( $\sigma1s$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma^*1s$ )	2 $\Sigma_u$	1/2	1,08	2,5
He <sub>2</sub>	( $\sigma1s$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma^*1s$ ) <sup>2</sup>	--	0	--	--
Li <sub>2</sub>	[He <sub>2</sub> ]( $\sigma2s$ ) <sup>2</sup>	2 $\Sigma_g$			
Be <sub>2</sub>	[He <sub>2</sub> ]( $\sigma2s$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma^*2s$ ) <sup>2</sup>	1 $\Sigma_g$	0	--	--
B <sub>2</sub>	[Be <sub>2</sub> ]( $\pi2py$ )( $\pi2px$ )	3 $\Sigma_g$	1		
C <sub>2</sub>	[Be <sub>2</sub> ]( $\pi2py$ ) <sup>2</sup> ( $\pi2py$ ) <sup>2</sup>	1 $\Sigma_g$	2		
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	[Be <sub>2</sub> ]( $\pi2py$ ) <sup>2</sup> ( $\pi2py$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma2pz$ )	2 $\Sigma_u$	2,5	1,116	
N <sub>2</sub>	[Be <sub>2</sub> ]( $\pi2py$ ) <sup>2</sup> ( $\pi2py$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma2pz$ ) <sup>2</sup>	1 $\Sigma_g$	3	1,094	9,902
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	[Be <sub>2</sub> ]( $\pi2py$ ) <sup>2</sup> ( $\pi2py$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma2pz$ ) <sup>2</sup> ( $\pi^*2py$ )		2,5	1,123	6,77
O <sub>2</sub>	[Be <sub>2</sub> ]( $\pi2py$ ) <sup>2</sup> ( $\pi2py$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma2pz$ ) <sup>2</sup> ( $\pi^*2px$ )( $\pi^*2py$ )		2	1,207	5,213
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	[Be <sub>2</sub> ]( $\pi2py$ ) <sup>2</sup> ( $\pi2py$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma2pz$ ) <sup>2</sup> ( $\pi^*2px$ ) <sup>2</sup> ( $\pi^*2py$ )		1,5		
O <sub>2</sub> <sup>=</sup>	[Be <sub>2</sub> ]( $\pi2py$ ) <sup>2</sup> ( $\pi2py$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma2pz$ ) <sup>2</sup> ( $\pi^*2px$ ) <sup>2</sup> ( $\pi^*2py$ ) <sup>2</sup>		1		
F <sub>2</sub>	[Be <sub>2</sub> ]( $\pi2py$ ) <sup>2</sup> ( $\pi2py$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma2pz$ ) <sup>2</sup> ( $\pi^*2px$ ) <sup>2</sup> ( $\pi^*2py$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma^*2pz$ ) <sup>2</sup>		1	1,435	1,34



En general, a mayor orden de enlace, la distancia internuclear es menor y mayor la energía de disociación. Además la simetría en la distribución de la carga determina que las moléculas diatómicas homonucleares no presenten momento dipolar permanente.

### Moléculas diatómicas heteronucleares

Estas moléculas están formadas por núcleos con distinta carga nuclear. Ejemplo de una molécula sencilla es el hidruro de litio (HLi). Estas moléculas, por las diferencias en las energías de los estados de los átomos a partir de la cual se forman, presentan una distribución asimétrica de la carga que genera momentos dipolares permanentes. En estas moléculas se forman enlaces que poseen carácter polar.

Debido a la distribución de la carga en las distintas regiones alrededor de los núcleos, los químicos describen la electronegatividad como la tendencia de uno de los núcleos de la molécula para atraer a los electrones del enlace hacia él. Esta propiedad la diferencia de la electrofinidad que es la tendencia del átomo aislado para atraer un electrón.

En la Fig. 5.12 se muestra la situación que debiera observarse en una molécula como HF comparada con una molécula diatómica homonuclear.

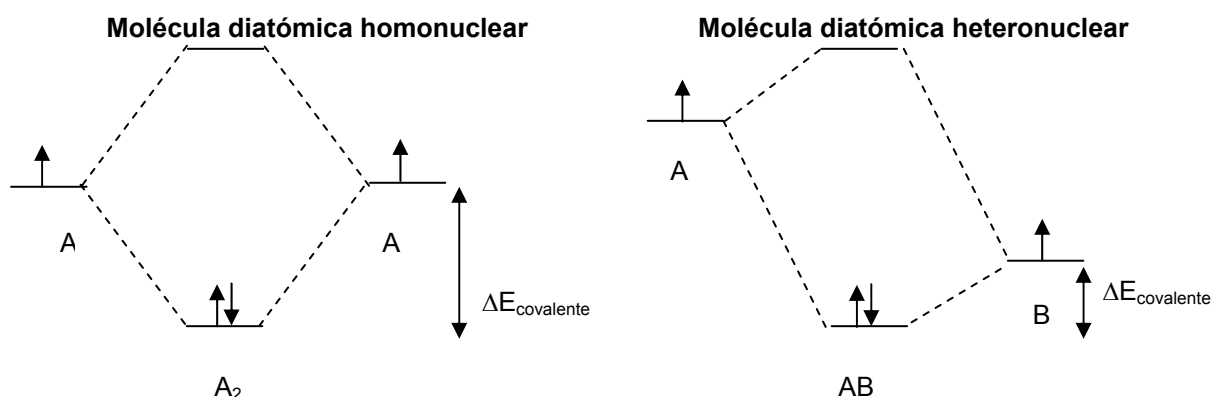


Fig. 5.12: Comparación en la distribución de estados resultantes en una molécula homonuclear y heteronuclear.

En el caso de la formación del enlace entre los átomos A y B, la diferencia de energía entre los estados involucrados puede ser tan importante que la distribución de carga resultante del proceso tenga una probabilidad mayor de ser hallada en el entorno de B antes que en el entorno de A. En la molécula resultante, el átomo B es más electronegativo que el A. Como la energía de un estado en cada átomo es proporcional al potencial de ionización (cambiada de signo), entonces, el estado de más baja energía será el que tenga el potencial de ionización más alto.

Obsérvese el caso del HLi, cuyo MO  $\sigma$  en el estado fundamental (el primer orbital molecular corresponde al 1s del Li que está centrado en ese núcleo por ser su energía mucho menor que la del átomo de H en su estado 1s), posee la siguiente distribución de carga (calculada con el programa Hyperchem) que se esquematiza en las siguientes figuras.

La distribución de carga en una molécula como el HF se muestra en la Fig. 5.13 (calculada por el autor con el programa Hyperchem). A diferencia de una molécula homonuclear, donde la densidad de carga se distribuye de manera uniforme en el entorno de los núcleos, en el caso de la molécula de HF, se puede observar que la mayor densidad de carga se encuentra sobre el átomo de F en el estado HOMO. Las orbitales esquematizadas corresponden a la combinación lineal de una función 1s y una función 2p<sub>z</sub>. De esta combinación surgen dos nuevas funciones orbitales, una  $\sigma$  ligante y otra  $\sigma^*$  antiligante, presentando esta última un plano nodal perpendicular al eje internuclear.

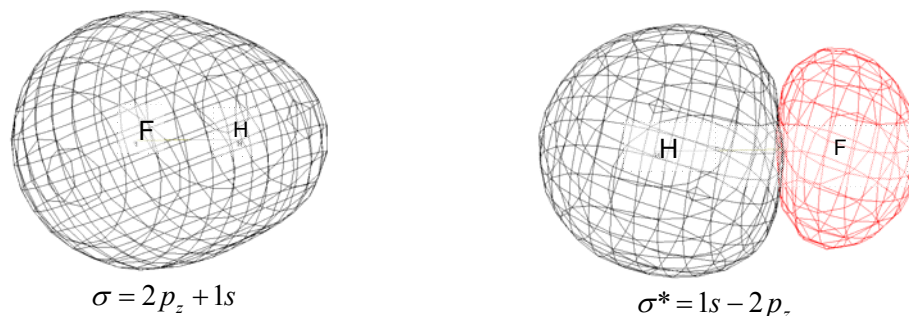


Fig. 5.13: Distribución de la densidad de carga en los estados ligantes y antiligantes de la molécula HF.

## Moléculas polinucleares. Sistema con electrones pi. Método de Hückel.

En una molécula polinuclear el esqueleto sobre el cual se construyen los enlaces son de carácter sigma. Pueden o no existir enlace de tipo pi. La molécula de amoníaco o la de metano constituyen ejemplos de moléculas con enlaces tipo sigma.

En el caso del amoníaco, hay tres enlaces sigma con los H y un par de electrones libres, mientras que en el metano, existen cuatro enlaces C-H, todos de tipo sigma. En estos ejemplos, las funciones de onda asociadas con el átomo central (N o C) pueden combinarse para definir un conjunto de cuatro funciones de onda centradas en el átomo de tipo sp<sup>3</sup>. Esta combinación se construye a partir de una función 2s y las tres funciones tipo 2p (2px, 2py y 2pz). En el caso del átomo de C, las distribuciones de carga están orientadas hacia los vértices de un tetraedro y son todos equivalentes.

La molécula de etileno es el sistema con electrones pi más simple. La descripción clásica se basa en construir una base centrada en cada átomo que resulta de combinar un estado 2s con dos estados 2p (se eligen por convención las funciones 2px y 2py), dejando la función 2pz sin combinar. La base, por átomo, se denomina sp<sup>2</sup>, existiendo tres de ellas ubicadas en un plano. Las densidades de carga se hallan dirigidas a los vértices de un triángulo equilátero, de manera que el ángulo sustentado es de 120°. La función de onda 2pz puede describirse como un vector perpendicular a esta base sp<sup>2</sup>.

En una molécula dada, el número de electrones N puede distribuirse entre electrones descriptos por funciones de onda tipo sigma (N<sub>σ</sub>) y tipo pi (N<sub>π</sub>).

$$N = N_{\sigma} + N_{\pi}$$

El operador de Hamilton electrónico puede descomponerse en dos términos: uno que describa el movimiento de los electrones sigma ( $\hat{H}_0\sigma$ ), otro que describa los electrones tipo pi ( $\hat{H}_\pi$ ), realizando sus movimientos en un campo generado por los electrones sigma.

Una primera aproximación de mucha utilidad es admitir que los electrones pi se pueden tratar separadamente de los electrones sigma.

$$\hat{H}_e = \hat{H}_\sigma^0 + \hat{H}_\pi^0 + \hat{H}_{\sigma\pi} = \hat{H}_\sigma^0 + \hat{H}_\pi \quad \text{Ec. 5.26}$$

Los operadores contienen la siguiente información sobre el sistema

$$\hat{H}_\sigma^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \sum_{j=1}^{N_\sigma} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N_\sigma} \sum_{A=1}^{N_n} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + V_{nuclear} \quad \text{Ec. 5.27}$$

Donde V<sub>nuclear</sub> da cuenta de la suma de las contribuciones resultantes de la repulsión internuclear en el sistema constituido por N<sub>n</sub> núcleos.

$$\hat{H}_\pi^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_\pi} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\pi} \sum_{j=1}^{N_\pi} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N_\pi} \sum_{A=1}^{N_n} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} \quad \text{Ec. 5.28}$$

Finalmente el término H<sub>σπ</sub> contiene todas las interacciones entre electrones de tipo sigma y de tipo pi. Este término se suma al término previo y conforma el operador  $\hat{H}_\pi$ .

$$\hat{H}_{\sigma\pi} = \sum_{i=1}^{N_\pi} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \text{Ec. 5.29}$$

La energía del sistema resultará de la suma de todas las contribuciones

$$E_e = E_\sigma^0 + E_\pi^0 + E_{\sigma\pi} = E_\sigma^0 + E_\pi \quad \text{Ec. 5.30}$$

La función de onda total puede escribirse como el producto de una que contiene toda la información de los estados sigma ( $\Xi$ ) por otra que contiene toda la información posible sobre los estados pi ( $\Pi$ ). Estamos interesados en este segundo tipo de función de onda.

El problema se simplifica si se supone que la superposición entre estos estados  $\Xi$  y  $\Pi$  es nula. Esta consideración permitirá trabajar con la función de onda que describa los estados pi. Sean

$\Pi(1,2,\dots, n)$  a la función de onda que describe el conjunto de los electrones pi ( $n = N_\pi$ ),

$\pi_k(k)$ , a cada una de las funciones de onda tipo pi,

$h(k)$  el operador monoeléctrico asociado al k-ésimo electrón

Entonces, el operador  $\hat{H}_\pi$  puede expresarse de la manera ya discutida

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{N_\pi} h(i) \quad \text{con}$$

$$h(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{j<i}^{N_\pi} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{A=1}^{N_n} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{j=1}^{N_\sigma} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Ec. 5.31

Cada uno de estos orbitales moleculares  $\pi_i$  [ $\pi(i)$ ] puede escribirse como una combinación lineal de orbitales atómicos. Si se admite la separación  $\sigma$ - $\pi$ , entonces, cada orbital molecular  $\pi_i$  se puede escribir como combinación lineal de los orbitales atómicos 2pz, que no intervienen en la construcción de las orbitales híbridas sp<sup>2</sup> (se ha elegido la dirección z para identificar a las orbitales atómicas 2pz). Si estos orbitales se describen (dejando de lado la propiedad de antisimetría correspondiente) por la combinación extendida sobre cada uno de los átomos que contribuyen con su orbital 2pz,

$$\pi_i = \sum_{r=1}^N c_{ri} \phi_r$$

Ec. 5.32

En las ecuaciones que sigan se adoptará la siguiente nomenclatura: para los orbitales moleculares se emplearán las letras i,j,k,l,m... y para los átomos que contribuyan con su orbital 2pz a la construcción de la orbital molecular i-ésima, se emplearán las letras r,s,t...

De esta manera, la ecuación previa describe a la orbital molecular i-ésima, que resulta de la contribución que hace el r-ésimo átomo con su orbital 2pz. El peso de la contribución está determinada por el coeficiente  $c_{ri}$ , medida a través de  $|c_{ri}|^2$ .

La aplicación del método variacional descrito previamente conduce al siguiente sistema de ecuaciones lineales, cuyo determinante secular debe ser nulo para que el sistema tenga soluciones diferentes de la trivial;

$$\sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N c_{ir} \cdot (H_{rs} - \epsilon \cdot S_{rs}) = 0$$

Ec. 5.33

En esta igualdad, de manera similar a la ya vista previamente,  $H_{rs}$  corresponde a la integral coulombica si  $r=s$  y de resonancia si  $r \neq s$  mientras que  $S_{rs}$  es la integral de solapamiento o superposición entre las orbitales 2pz pertenecientes a los átomos r-ésimo y s-ésimo en la molécula.

El determinante secular para un sistema de n ( $N\pi$ ) electrones  $\pi_i$  debe cumplir con la condición indicada en la Ec. 5.34

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon \cdot S_{11} & H_{12} - \epsilon \cdot S_{12} & \dots & H_{1n} - \epsilon \cdot S_{1n} \\ H_{21} - \epsilon \cdot S_{21} & H_{22} - \epsilon \cdot S_{22} & \dots & H_{2n} - \epsilon \cdot S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - \epsilon \cdot S_{n1} & H_{n2} - \epsilon \cdot S_{n2} & \dots & H_{nn} - \epsilon \cdot S_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Ec. 5.34

Hückel propone una serie de aproximaciones para resolver el determinante de manera sencilla, las que se resumen a continuación. Estas reglas valen para moléculas de hidrocarburos poliénicos o aromáticos.

Las integrales  $H_{rr}$ , donde r se refiere al r-ésimo núcleo de carbono en la molécula es la misma para cada uno de ellos. Se le asigna el valor  $\alpha$ .

Las integrales  $H_{rs}$ , donde r y s se refieren a dos núcleos cualesquiera  $r \neq s$  en la molécula vale  $\beta$  si los núcleos son vecinos. En caso de no serlo, la integral vale cero.

Las integrales  $S_{rs}$  valen 1 si  $r=s$  y cero en caso de  $r \neq s$ .

Por ejemplo, el determinante secular para la molécula de etileno  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  que presenta un único enlace  $\pi$  en su estructura, toma la forma:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

Ec. 5.35

Pues  $S_{12}=0$  para este sistema.

En virtud que la división de un determinante por un número implica operar sobre todos los términos del mismo, los determinantes previos pueden escribirse de una manera más simple para su resolución. Para ello dividámoslos por  $\beta$ , y definamos

$$x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}$$

Ec. 5.36

Así obtendremos:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x^2 - 1 = 0 \Rightarrow (x-1)(x+1) = 0$$

Las soluciones para este determinante son  $x=1$  y  $x=-1$ , o sus equivalentes

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta \quad y \quad \varepsilon_2 = \alpha - \beta \quad \text{Ec. 5.37}$$

Como las integrales coulombica y de resonancia son negativas, la solución  $\varepsilon_1 = \alpha + \beta$  define el nivel de menor energía.

La integral coulombica correspondiente a un electrón 2pz en el átomo de C es del orden (cambiado de signo) del potencial de ionización de este electrón (I) menos la electroafinidad del átomo en ese estado (A). ( $\alpha \approx -I + A$ ).

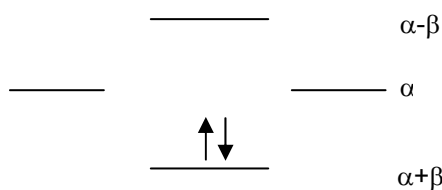
La integral de resonancia está asociada con la energía del enlace entre estos átomos.

De las soluciones halladas por la energía, se obtienen las siguientes funciones de onda:

$$\begin{aligned} \pi_1 &= c_{11}\varphi_1 + c_{21}\varphi_2 \quad \text{con} \quad c_{11} = c_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \pi_2 &= c_{12}\varphi_1 + c_{22}\varphi_2 \quad \text{con} \quad c_{12} = -c_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad \text{Ec. 5.38}$$

La primera solución corresponde al estado ligante, mientras que la segunda al estado antiligante.

La energía de los estados es:

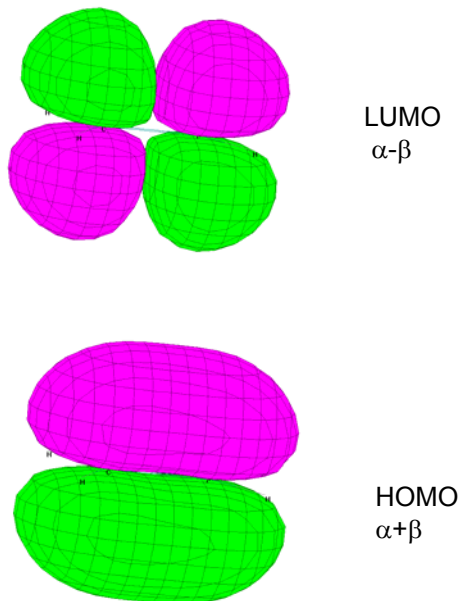


La energía total del sistema será:

$$E_\pi = 2 \cdot (\alpha + \beta)$$

Por lo tanto, la formación del enlace estabiliza a la molécula en  $2 \cdot \beta$

La distribución de carga en estos estados se esquematiza la Fig. 5.14,



**Fig. 5.14:** Distribución de la densidad electrónica entre el estado  $\pi$  ligante y el  $\pi^*$  antiligante. Obsérvese que la molécula en el estado HOMO posee un plano nodal que contiene el esqueleto sigma de la molécula, mientras que en el estado LUMO posee dos planos nodales perpendiculares entre sí.

Para el caso de la molécula de butadieno  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , el determinante secular toma la forma

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Las integrales de resonancia entre los núcleos no vecinos (por ejemplo 1-3 o 2-4) son nulas. Introduciendo la misma nomenclatura que en el caso del etileno o eteno, se obtiene

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Este determinante se puede resolver directamente, ya que se cumple  $x^4 - 3x^2 - 1 = 0$ . Esta ecuación se puede expresar como  $u^2 - 3u - 1 = 0$  con  $u = x^2$ . Las raíces que se obtienen de esta expresión son las siguientes:

$$u = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} \Rightarrow u_+ = 2,618 \quad ; \quad u_- = 0,3861$$

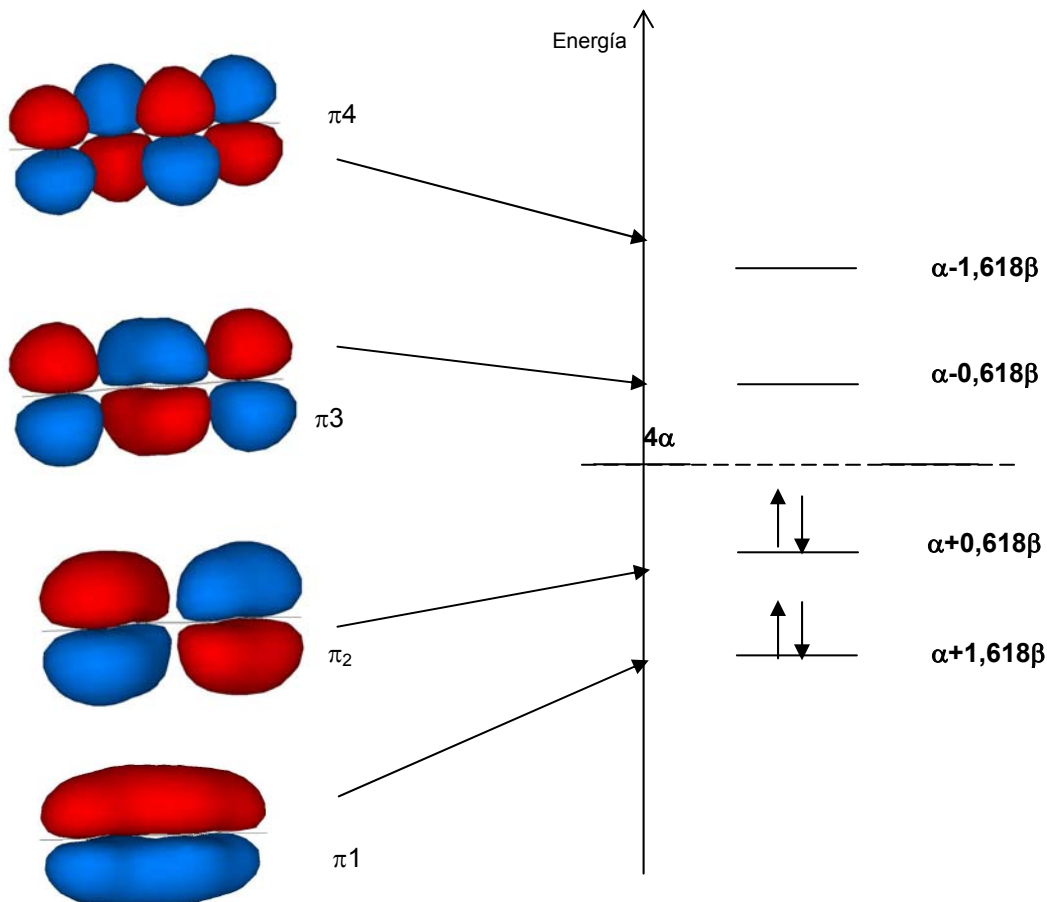
De aquí se calculan las siguientes cuatro raíces  $x_1 = -1,618$ ;  $x_2 = -0,618$ ;  $x_3 = 0,618$  y  $x_4 = 1,618$ . Las energías correspondientes a los cuatro niveles de este sistema son las siguientes.

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha + 1,618\beta & \varepsilon_2 &= \alpha + 0,618\beta \\ \varepsilon_3 &= \alpha - 0,618\beta & \varepsilon_4 &= \alpha - 1,618\beta \end{aligned}$$

La energía total del sistema será:

$$E_{\pi} = 2 \times (\alpha + 1,618\beta) + 2 \times (\alpha - 0,618\beta) = 4\alpha + 4,476\beta$$

Por lo tanto, la formación del enlace estabiliza a la molécula en  $4,476\beta$ . La distribución de niveles de energía es el siguiente (Fig. 5.15).



**Fig. 5.15:** Distribución de la densidad electrónica entre los estados  $\pi$  ligantea y los  $\pi^*$  antiligantea. Obsérvese que la molécula en el estado de menor energía posee un plano nodal que contiene el esqueleto sigma de la molécula, mientras que en el estado HOMO ( $\pi_2$ ) posee dos planos nodales perpendiculares entre sí. El estado LUMO ( $\pi_3$ ) posee tres planos nodales y el estado  $\pi_4$  posee cuatro planos nodales entre los enlaces. Para ejemplificar, los signos de las funciones de onda moleculares se indican en colores.

Las funciones de onda correspondientes son

$$\pi_1 = 0,371\varphi_1 + 0,602\varphi_2 + 0,602\varphi_3 + 0,371\varphi_4$$

$$\pi_2 = 0,602\varphi_1 + 0,371\varphi_2 - 0,371\varphi_3 + 0,602\varphi_4$$

$$\pi_3 = 0,602\varphi_1 - 0,371\varphi_2 - 0,371\varphi_3 + 0,602\varphi_4$$

$$\pi_4 = 0,371\varphi_1 - 0,602\varphi_2 + 0,602\varphi_3 - 0,371\varphi_4$$

La distribución de carga de asociados a estos cuatro funciones de onda se esquematizan en orden creciente de energía. Las funciones de onda resultantes son ortogonales. Así

$$\langle \pi_k | \pi_k \rangle = 1 \quad ; \quad \langle \pi_j | \pi_k \rangle = 0$$

La energía del estado  $\pi_1$  el butadieno puede calcularse a partir de la igualdad

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_1 \rangle &= \langle \pi_1 | H_e | \pi_1 \rangle = \\ &\langle 0,371\varphi_1 + 0,602\varphi_2 + 0,602\varphi_3 + 0,371\varphi_4 | H_e | 0,371\varphi_1 + 0,602\varphi_2 + 0,602\varphi_3 + 0,371\varphi_4 \rangle = \\ &\alpha + 1,614 \times \beta \end{aligned}$$

### Problema 5.1:

Para la molécula de hexatrieno ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), se dispone de la siguiente información

$$\pi_1 = 0,232\varphi_1 + 0,418\varphi_2 + 0,521\varphi_3 + 0,521\varphi_4 + 0,418\varphi_5 + 0,232\varphi_6$$

$$\pi_2 = 0,418\varphi_1 + c_{22}\varphi_2 + c_{23}\varphi_3 - 0,232\varphi_4 - 0,521\varphi_5 - 0,418\varphi_6$$

$$\pi_3 = 0,521\varphi_1 + 0,232\varphi_2 - 0,418\varphi_3 - 0,418\varphi_4 + 0,232\varphi_5 + 0,521\varphi_6$$

$$\pi_4 = 0,521\varphi_1 - 0,232\varphi_2 - 0,418\varphi_3 + 0,418\varphi_4 + 0,232\varphi_5 - 0,521\varphi_6$$

$$\pi_5 = 0,418\varphi_1 + c_{52}\varphi_2 + 232\varphi_3 + 0,232\varphi_4 - 0,521\varphi_5 - 0,418\varphi_6$$

$$\pi_6 = 0,232\varphi_1 - 0,418\varphi_2 + 0,521\varphi_3 - 0,521\varphi_4 + 0,418\varphi_5 - 0,232\varphi_6$$

Calcular (a) los coeficientes faltantes (b) la energía de cada uno de estos estados (c) la energía total del hexatrieno.

En el caso (a) se pueden considerar dos procedimientos para generar sistemas de ecuaciones.

$$\langle \pi_1 | \pi_1 \rangle = 0,232^2 + 0,418^2 + 0,521^2 + 0,521^2 + 0,418^2 + 0,232^2 = 1$$

$$\text{recordando que } \langle \varphi_r | \varphi_r \rangle = 1 \quad \text{y} \quad \langle \varphi_r | \varphi_s \rangle = 0 \quad \text{si} \quad r \neq s$$

$$\langle \pi_2 | \pi_2 \rangle = 0,418^2 + c_{22}^2 + c_{23}^2 + 0,232^2 + 0,521^2 + 0,418^2 = 1$$

$$\langle \pi_1 | \pi_2 \rangle = 0,232 \times 0,418 + 0,418 \times c_{22}^2 + 0,521 \times c_{23}^2 + 0,521 \times 0,232 + 0,418 \times 0,521 + 0,232 \times 0,418 = 0$$

Estructura electrónica del benceno. El segundo procedimiento consiste en considerar las simetrías asociadas con la función de onda  $\pi$ . Así, por simple inspección, en el caso de la segunda orbital molecular,  $c_{22}=0,521$  y  $c_{23}=0,232$ .

Para el caso (b), se debe aplicar un procedimiento similar al siguiente

$$\langle \varepsilon_1 \rangle = \langle \pi_1 | H_e | \pi_1 \rangle =$$

$$\begin{aligned} &\langle 0,232\varphi_1 + 0,418\varphi_2 + 0,521\varphi_3 + 0,521\varphi_4 + 0,418\varphi_5 + 0,232\varphi_6 | H_e | 0,232\varphi_1 + 0,418\varphi_2 + 0,521\varphi_3 + 0,521\varphi_4 + 0,418\varphi_5 + 0,232\varphi_6 \rangle = \\ &\alpha + 2 \times (0,232 \times 0,418 + 0,418 \times 0,521 + 0,521 \times 0,521 + 0,521 \times 0,418 + 0,418 \times 0,232) \cdot \beta = \alpha + 1,8019 \cdot \beta \end{aligned}$$

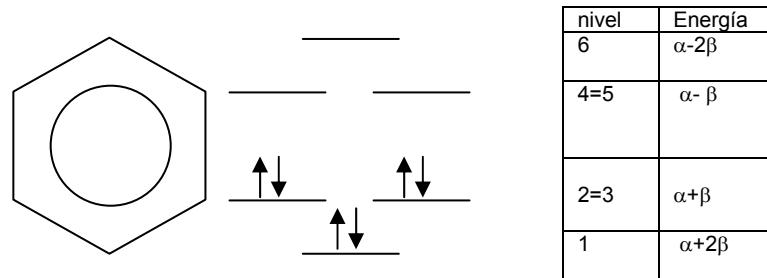
Para el caso (c), la suma de las energías de las orbitales  $\pi$  ocupadas multiplicada por el número de electrones en cada nivel, conduce al valor  $6 \cdot \alpha + 6,976 \cdot \beta$ .

### Regla 4n+2

El determinante secular del benceno toma la siguiente forma

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Las raíces de este determinante son las siguientes



**Fig. 5.16:** Estructura electrónica pi de la molécula de benceno en su estado fundamental. Observar la presencia de estados degenerados.

La energía total de este sistema es cumple con  $E=\sum 2.\epsilon_k$ . Esta suma se extiende sobre los niveles ocupados. Por lo tanto,  $E=6\alpha+8\beta$

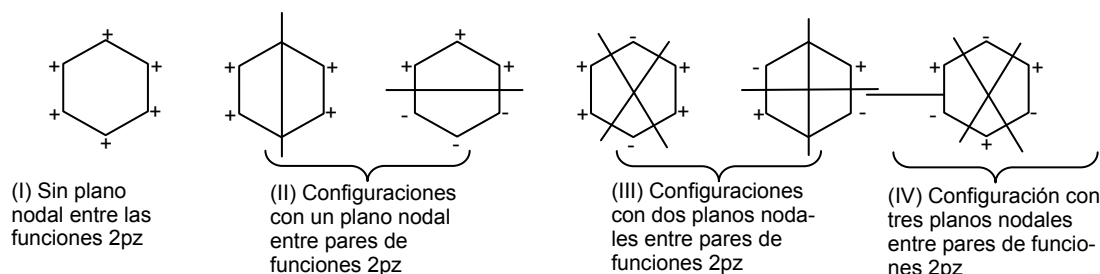
Las funciones de onda correspondientes a cada estado son las siguientes:

$$\begin{aligned} \pi_1 &= 0,408\varphi_1 + 0,408\varphi_2 + 0,408\varphi_3 + 0,408\varphi_4 + 0,408\varphi_5 + 0,408\varphi_6 \\ \pi_2 &= \quad \quad \quad 0,500\varphi_2 + 0,500\varphi_3 \quad \quad \quad -0,500\varphi_5 - 0,500\varphi_6 \\ \pi_3 &= 0,577\varphi_1 + 0,289\varphi_2 - 0,289\varphi_3 - 0,577\varphi_4 - 0,289\varphi_5 + 0,289\varphi_6 \\ \pi_4 &= -0,577\varphi_1 + 0,289\varphi_2 + 0,289\varphi_3 - 0,577\varphi_4 + 0,289\varphi_5 + 0,289\varphi_6 \\ \pi_5 &= \quad \quad \quad 0,500\varphi_2 - 0,500\varphi_3 \quad \quad \quad + 0,500\varphi_5 - 0,500\varphi_6 \\ \pi_6 &= -0,408\varphi_1 + 0,408\varphi_2 - 0,408\varphi_3 + 0,408\varphi_4 - 0,408\varphi_5 + 0,408\varphi_6 \end{aligned}$$

### Problema 5.2

Esquematice las soluciones asociadas con estas funciones de onda. Halle los planos nodales correspondientes y evalúe la energía de cada estado pi sobre la base de las expresiones de estas energías.

Sugerencias: Represente la molécula de benceno y señale el signo de los coeficientes que multiplican a las funciones de onda atómicas en cada orbital molecular e identifique los planos nodales.



La regla de los nodos indica que a mayor número de nodos mayor energía. De este análisis se puede inferir que las configuraciones (II) y (III) son cada una de ellas degeneradas y por lo tanto deben tener la misma energía.

En cada nivel entran dos electrones siguiendo el principio de exclusión de Pauli, tal como se explicara previamente.

### Regla de $4n+2$

Esta es una regla de utilidad en química orgánica para discutir la aromaticidad de los compuestos con electrones pi. En esta ecuación  $n=1, 2, \dots$ . La experiencia indica que aquellos que cumplen con esta condición, presentan mayor estabilidad.

Así por ejemplo, el benceno con  $n=1$ , será el primero de los hidrocarburos aromáticos que satisfacen esta condición.

Otros hidrocarburos aromáticos que se puedan proponer, como por ejemplo el ciclobutadieno, no la satisface. Este compuesto no es estable.

El siguiente compuesto aromático estable será el naftaleno con 10 electrones pi.

### Determinación del valor de la integral de resonancia $\beta$ a partir de valores termoquímicos.

La conjugación es el factor que determina la estabilidad de los sistemas con electrones  $\pi$ .

Consideremos que los electrones en el benceno no se conjugan, de manera que la molécula puede considerarse como un sistema de tres enlaces  $\pi$  localizados entre pares de átomos de C en el anillo.

La hidrogenación del benceno formará ciclohexano. Este es un resultado conocido experimentalmente ( $\Delta H_1^\ominus$ ). En este proceso desaparece la conjugación para dar una molécula sin electrones  $\pi$ .

Pero si esta conjugación no existiese, la hidrogenación de un sistema con tres enlaces  $\pi$  localizados entre pares se asemejará más a la hidrogenación de tres moléculas de eteno o la hidrogenación de tres moléculas de ciclohexeno ( $C_6H_{10}$ ,  $\Delta H_2^\ominus$  por enlace  $\pi$ ), para dar igualmente ciclohexano. Estos procesos pueden esquematizarse de manera sencilla (Fig. 5.17)

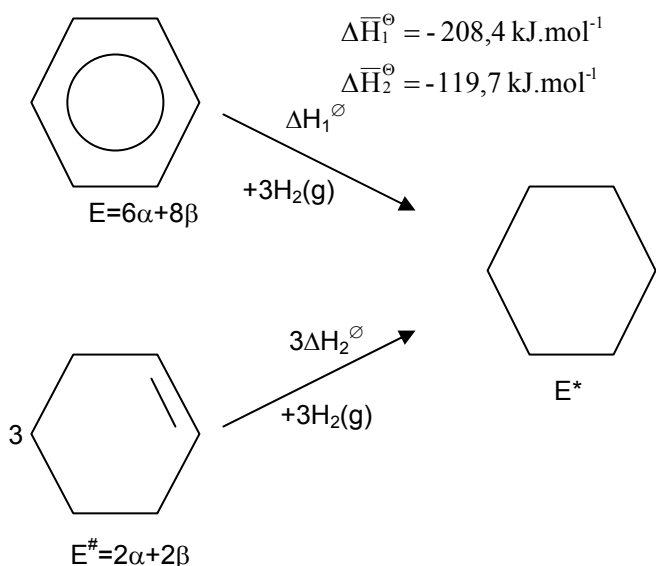


Fig. 5.17: Evaluación termoquímica de la integral de resonancia  $\beta$ .

La diferencia entre estas magnitudes, asociadas con la estructura será

$$3 \times \Delta \bar{H}_2^\ominus - \Delta \bar{H}_1^\ominus \approx (E^* - 3 \times E^\#) - (E^* - E) = (E^* - 6\alpha - 6\beta) - (E^* - 6 - 8) = E - 3E^\# = 2\beta$$

Empleando los valores experimentales,  $\beta \approx -36 \text{ kcal.mol}^{-1} = -150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

### Parámetros de reactividad

Los métodos teóricos como el de Hückel ofrecen la posibilidad de definir algunos parámetros de reactividad de interés químico. En general, estos índices darán pistas sobre los primeros estadios de una reacción, pues se supone que la presencia de la especie que reacciona con un centro con electrones  $\pi$  conjugados no perturba apreciablemente la distribución electrónica en esas primeras etapas de la reacción.

La formación de un intermediario de reacción implica una redistribución profunda en la estructura electrónica de la molécula de partida. Sin embargo, es posible estimar posibles vías de reacción que pasen por posibles estados de transición y evaluar que regiones de la molécula son más susceptibles de ser atacadas con menores requerimientos energéticos.

Entre los que consideraremos se incluyen la densidad de carga, el orden de enlace, el índice de valencia libre, el índice de superdeslocalización y la energía de localización.

Sin embargo, a pesar de ser ilustrativos de cómo emplear resultados de la mecánica molecular para analizar la reactividad de moléculas complejas, existen herramientas mucho más poderosas y de acceso comercial con ayuda de las cuales se diseñan moléculas con propiedades farmacológicas definidas para el tratamiento de algún tipo de enfermedad, etc. y proponen caminos de síntesis alternativos o nuevos para su fabricación en escala de laboratorio y luego industrial.

### Expresión general de la energía de un sistema de electrones $\pi$ .

La energía de la molécula es la suma de las correspondientes a los niveles ocupados por cada electrón.

Así

$$\sum_{k=1}^{n_{oc}} 2\varepsilon_k = \sum_r \sum_s \sum_{k=1}^{n_{oc}} 2c_{rk} \cdot c_{sk} \cdot H_{rs}$$

Ec. 5.39



La suma se extiende tanto sobre los átomos en la molécula (n) como sobre los OM ocupados únicamente, siendo  $n_{oc}$  dicho número. Por ejemplo, en el caso del etileno,  $n_{oc}=1$ , mientras que en el caso del butadieno  $n_{oc}=2$ , ambos en su estado fundamental.

Reorganizando las sumas se obtiene

$$\sum_{k=1}^{n_{oc}} 2\varepsilon_k = \sum_r^n \sum_{k=1}^{n_{oc}} 2c_{rk}^2 \cdot H_{rr} + \sum_r^n \sum_{s \neq r}^n \sum_{k=1}^{n_{oc}} 2c_{rk} \cdot c_{sk} \cdot H_{rs} = \sum_r^n q_r \cdot H_{rr} + \sum_r^n \sum_{s \neq r}^n 2p_{rs} \cdot H_{rs} \quad \text{Ec. 5.40}$$

Donde

$$q_r = \sum_{k=1}^{n_{oc}} 2c_{rk}^2 \quad y \quad p_{rs} = \sum_{k=1}^{n_{oc}} 2c_{rk} \cdot c_{sk} \quad \text{Ec. 5.41}$$

Si los orbitales atómicos empleados están normalizados, entonces debe verificarse que  $\sum_{k=1}^{n_{oc}} 2c_{rk}^2 = 1$

Esta igualdad implica que el electrón en el k-ésimo OM  $\pi$  tiene una probabilidad de hallarse en las vecindades del r-ésimo átomo definida por  $c_{rk}^2$ . Como la carga del electrón es  $-e_0$ , cada átomo ( $r=1, 2, \dots, n$ ) en la molécula tendrá en su entorno una fracción de la carga dada por  $-e_0 c_{rk}^2$  y la suma sobre todos estos átomos debe ser igual a  $-e_0$ .

Esta relación indica que cada OM contribuye con una carga  $c_{rk}^2$ . Estamos en condiciones de definir la densidad de carga  $q_r$  sobre cada átomo en la molécula.

### Carga sobre un átomo ( $q_r$ ):

En la aproximación de Hückel, la carga de todos los átomos de C es la misma. En unidades de carga elemental es unitaria.

Este parámetro permite evaluar como la carga sobre un átomo se aparte de la esperable (1).

Cuando este valor es mayor que uno, ese centro tiende a concentrar una fracción de la carga total de los electrones a expensas de otro centro en la molécula en la que la carga debe disminuirla. Un centro que presente un exceso de carga respecto de la esperable es susceptible a un ataque electrofílico y por el contrario, un defecto de carga lo hace susceptible a un ataque nucleofílico en el curso de una reacción.

El coeficiente  $c_{rk}^2$  expresa la contribución que hace el r-ésimo orbital atómico (átomo r en este modelo) en la molécula al k-ésimo orbital molecular. La suma sobre todos los orbitales moleculares ocupados, multiplicados por el número de electrones en cada nivel es la medida de la densidad de carga sobre el r-ésimo átomo.

Si  $n_k$  es el número de electrones en el k-ésimo nivel, entonces la carga total sobre el r-ésimo átomo  $q_r$  se calcula sobre la base de la siguiente expresión:

$$q_r = \sum_{k=1}^{n_{oc}} n_k c_{rk}^2 \quad \text{Ec. 5.42}$$

Para que este número exprese una carga, hay que multiplicarlo por  $-e_0$ .

### Orden de enlace ( $p_{rs}$ ):

Describe la distribución de carga entre dos átomos r y s vecinos. Se define como

$$p_{rs} = \sum_{k=1}^{n_{oc}} n_k c_{rk} c_{sk}$$

En esta ecuación el producto  $c_{rk} c_{sk}$  expresa las contribuciones simultáneas que hacen los átomos r y s vecinos en la molécula al k-ésimo orbital molecular.

En el caso del butadieno, los órdenes de enlace se calculan empleando los coeficientes de los dos primeros estados ocupados de la siguiente forma:

$$c_{11} = 0,371; c_{21} = 0,602; c_{31} = 0,602; c_{41} = 0,371$$

$$c_{12} = 0,602; c_{22} = 0,371; c_{32} = -0,371; c_{42} = 0,602$$

Luego,

$$p_{12} = 2c_{11}c_{21} + 2c_{12}c_{22} = 2.[0,371 \times 0,602 + 0,602 \times 0,371] = 0,8933$$

$$p_{23} = 2c_{21}c_{31} + 2c_{22}c_{32} = 2.[0,602 \times 0,602 - 0,371 \times 0,371] = 0,4495$$

$$p_{34} = 0,8933$$

Esta alternancia en el orden de enlace es paralela se puede correlacionar con la alternancia en la distancia internuclear en esta molécula. Así, por medidas de difracción de rayos X, se conoce que  $d_{12}=d_{34}= 137$  pm y  $d_{23}= 147$  pm.

### Índice de valencia libre Fr

Para reacciones de radicales de sistemas conjugados es conveniente introducir el índice de valencia libre (ver definición de IUPAC, 2006). Este índice da cuenta de la capacidad de formación de enlace con sus vecinos de un átomo dado en un sistema de electrones pi conjugados. El valor máximo de esta capacidad es  $\sqrt{3}$ , y se define como

$$F_r = \sqrt{3} - \sum_{s \neq r}^{n_{\text{vecinos}}} p_{rs} \quad \text{Ec. 5.43}$$

La suma se extiende sobre los átomos vecinos al r-ésimo. Si  $F_r=0$ , entonces la capacidad residual de esta molécula para formar un enlace en los primeros estadios de una reacción con un radical es muy baja. Cuanto más grande sea  $F_r$ , mayor será esta potencialidad y más susceptible al ataque de ese centro por un radical.

Así en el caso del butadieno

$$F_1 = F_4 = \sqrt{3} - p_{12} = \sqrt{3} - 0,8933 = 0,8388$$

$$F_2 = F_3 = \sqrt{3} - p_{12} - p_{23} = \sqrt{3} - 0,8933 - 0,4495 = 0,3982$$

Este resultado es compatible con la observación experimental. Los extremos de la molécula de butadieno son más susceptibles a posibles ataques de radicales libres que los átomos restantes.

### Orbitales frontera

Este índice es de utilidad para predecir el curso inicial de una reacción. Se basa en la densidad de carga más externa sobre el r-ésimo átomo que ve una carga de prueba que se acerca a la molécula sin que introduzca perturbaciones significativas.

El índice de electrón frontera puede definirse para describir el ataque electrofílico como el nucleofílico. En el caso de un ataque electrofílico el índice se define como

$$f^- = \sum_{r=1}^n c_{rHOMO}^2 \quad \text{Ec. 5.44}$$

Esta será la densidad de carga en la posición en cuestión en el HOMO. Por lo tanto, una carga positiva tenderá a dirigirse hacia la posición donde la densidad de carga externa sea levemente más negativa que en otras posiciones. En consecuencia habrá que identificar un coeficiente sobre un r-ésimo átomo ( $c_{rHOMO}$ ) que contribuya en mayor extensión a la densidad electrónica en el HOMO.

De manera similar, se define un índice electrón frontera asociado a un OM LUMO que permita orientar a una negativa hacia las regiones dentro de la molécula donde la carga sea levemente positiva. Este índice se define de la siguiente manera:

$$f^+ = \sum_{r=1}^n c_{rLUMO}^2 \quad \text{Ec. 5.45}$$

A este índice contribuirá aquel átomo donde el coeficiente sea el menor de todos.

En el caso del butadieno para las distintas posiciones diferentes de la molécula, tendremos

$$c_{1HOMO}^2 = 0,602^2 = 0,362 \quad c_{2LUMO}^2 = (-0,371)^2 = 0,138$$

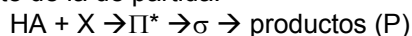
Consecuentemente, los carbonos de los extremos presentarán una carga levemente negativa que orientará a un reactivo cargado positivamente hacia esa posición, mientras que cualquiera de los interiores, tenderá a orientar hacia estos un reactivo cargado negativamente.

### Energía de un complejo sigma (energía de localización, Lr)

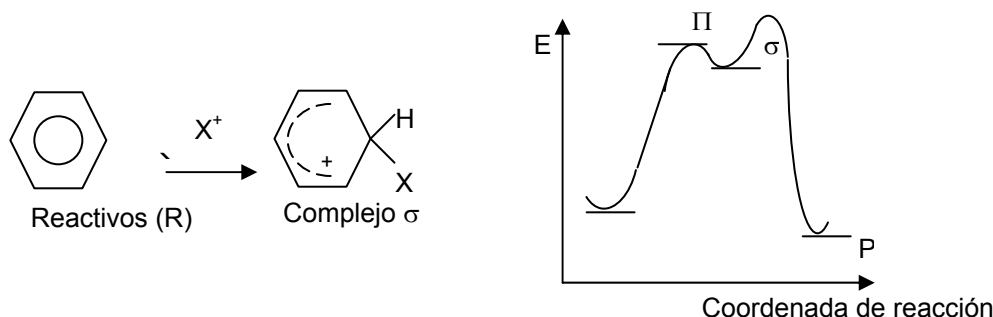
En el curso de una reacción, los reactivos deben alcanzar una configuración espacial de los núcleos que se designa como estado de transición.

El método de Hückel no permite obtener información sobre el estado de transición, pero si en el curso de la reacción existe la posibilidad de generar un intermediario cuya energía sea del orden de la del estado de transición, entonces el cálculo de la diferencia de energía entre este intermediario y la de los reactivos puede constituirse en una herramienta sencilla para predecir y decidir entre caminos de reacción alternativos en una reacción química.

Si se considera la reacción entre un hidrocarburo aromático como el benceno y un grupo X<sup>+</sup> (por ejemplo en la nitración –vía grupo NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, sulfonación, etc), el mecanismo propuesto tradicionalmente involucra la formación de un complejo de transición tipo pi, seguido de la formación de un intermediario sigma o complejo sigma. En este complejo, se forma un enlace sigma que rompe la conjugación generando un sistema con una estructura pi diferente de la de partida.



Aquí,  $\Pi^*$  representa el complejo activado (AH—X)<sup>+</sup> y  $\sigma$  el complejo intermediario. Este tipo de intermediario ha sido detectado experimentalmente. La representación cualitativa de este proceso



La energía de localización  $L_r$  se halla evaluando la energía pi del complejo  $\sigma$  a la que se le resta la energía de la molécula orgánica (E) de partida.

$$L_r = E_\sigma - E \quad \text{Ec. 5.45}$$

En el ejemplo indicado, para calcular la energía de localización debe resolverse el determinante secular correspondiente a la estructura pi del complejo  $\sigma$ . Obsérvese que la ruptura de la conjugación deja un sistema de electrones pi que se asemeja al catión (o anión dependiendo de la carga del reactivo atacante) pentadienilo (CH<sub>2</sub>=CH-CH=CH-CH<sup>+</sup>).

La resolución del determinante secular asociado al pentadienilo conduce a las siguientes energías:

$$\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta; \quad \varepsilon_2 = \alpha + \beta; \quad \varepsilon_3 = \alpha; \quad \varepsilon_4 = \alpha - \beta; \quad \varepsilon_5 = \alpha - \sqrt{3}\beta$$

La energía total de este sistema que consta de 5 electrones pi ( $E_\sigma$  para nuestro propósito) es

$$E_\sigma = 5\alpha + 5,464\beta$$

Obsérvese que la presencia o no de electrones en el nivel 3 no se traduce en variaciones en la estabilidad del sistema pi.

Luego, la energía de localización será  $L_r = E_\sigma - E = -\alpha - 2,536\beta$

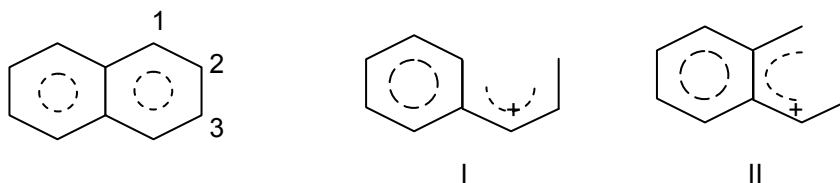
### Problema 5.3:

Para el naftaleno (ver figura adjunta), el método de Hückel arroja la siguiente información:

enlace	1-2	2-3	9-10	1-9
orden de enlace	0,725	0,603	0,518	0,555

a.- Calcular el índice de valencia libre y prediga en que posición será más probable de ataque por un radical.

b.- Para la sustitución en las posiciones 1 y 2 en la molécula se postulan como intermediarios de reacción (complejos  $\sigma$ ) a las especies I y II de la figura adjunta. Para la especie I la energía total calculada en la aproximación de Hückel vale  $E_I = 8\alpha + 11,385\beta$ , mientras que para la especie II, esta vale  $E_{II} = 8\alpha + 11,204\beta$ . Suponiendo que el complejo  $\sigma$  es una buena aproximación al estado activado, estimar las energías de activación y prediga cuál de los caminos de reacción es el más probable. La energía de la molécula de naftaleno es  $E = 10\alpha + 13,683\beta$



Con la información suministrada, el índice de valencia libre en las dos posiciones se calculan de aplicando la definición, a saber

$$F_1 = \sqrt{3} - 0,725 = 1,508$$

$$F_2 = \sqrt{3} - 0,725 - .603 = 1,293$$

La energía de localización en los dos posibles complejos sigma (I o II), se calculan de la siguiente manera

$$L_I = 8 \cdot \alpha + 11,385 \cdot \beta - (10 \cdot \alpha + 13,683 \cdot \beta) = -2 \cdot \alpha - 2,298 \cdot \beta$$

$$L_{II} = 8 \cdot \alpha + 11,204 \cdot \beta - (10 \cdot \alpha + 13,683 \cdot \beta) = -2 \cdot \alpha - 2,479 \cdot \beta$$

Luego,

$$L_{II} - L_I = -(2,479 - 2,298) \cdot \beta = -0,181 \cdot \beta$$

Empleando el valor aproximado de  $-75,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , el complejo I es más estable que el complejo II en  $27,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Este resultado sugiere que en este tipo de reacciones, un reactivo  $X^+$  tiene una alta probabilidad de formar el complejo I antes que el complejo II, siempre que los factores electrónicos gobiernen el proceso. Esto es así, por ejemplo, en las reacciones de nitración para dar 1-nitronaftaleno con un mayor rendimiento que el 2-nitronaftaleno. Sin embargo, esta relación se invierte en el proceso de sulfonación. El factor controlante de la reacción tiene otra contribución distinta a la electrónica. El grupo sulfónico es más voluminoso que el grupo nitro y los efectos estéricos con el hidrógeno en posición 8 (equivalente a la 1 en el naftaleno), desestabilizando al intermediario I antes que el II. Esta es una limitación del método de Hückel en este nivel de aproximación.

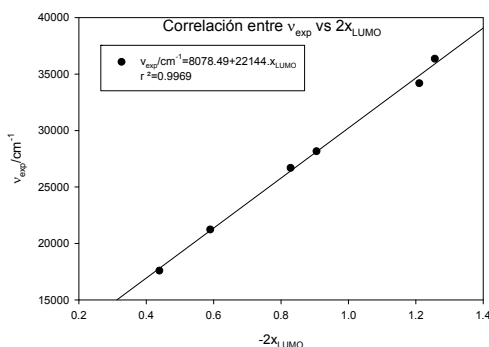
### Correlaciones

Es posible establecer correlaciones entre propiedades electrónicas y magnitudes experimentales que se pueden emplear de manera muy sencilla. Por ejemplo, entre órdenes de enlace y las distancias internucleares en compuestos con electrones pi, órdenes de enlaces y frecuencias de estiramiento de enlaces medidas en el espectro en la zona del infrarrojo, diferencia de energía LUMO-HUMO y espectros electrónicos, etc.

Analizaremos el último caso mencionado. Para hidrocarburos poliaromáticos, la diferencia de energía LUMO-HOMO está dada por la expresión  $2xLUMO \cdot \beta$ . En la siguiente tabla se listan las frecuencias  $\nu_{exp}$ , donde por exp significamos experimental, correspondientes a las transiciones observadas para las bandas 1L del espectro UV de estos compuestos y que se asignan a estas transiciones. Calcular el valor de la integral de resonancia y predecir la posición de las bandas faltantes en esta correlación.

sustancia	$\nu_{exp}/\text{cm}^{-1}$	$-2xLUMO$
naftaleno	36360	1,256
antraceno	26700	0,828
tetraceno	21230	0,590
pentaceno	17600	0,439
fenantreno	34190	1,210
1,2-benzantraceno	28160	0,905
perileno	---	0,695
pireno	---	0,890

El resultado de la correlación se muestra en la siguiente figura



**Fig. 5.18:** Correlación entre la frecuencia de transición electrónica y la energía del estado LUMO. La integral permite evaluar la integral de resonancia  $\beta$ .

Para el perileno y el pireno (sustancias altamente cancerígenas), la diferencia LUMO-HOMO, sobre la base de la correlación planteada, deberían esperarse que absorban las longitudes de onda de  $426 \text{ nm}$  y  $359,9 \text{ nm}$  respectivamente. Los valores experimentales son  $435,8 \text{ nm}$  y  $335,2 \text{ nm}$ , lo que muestra la potencialidad de modelos empíricos, y abre la puerta a la exactitud actual de los métodos modernos química cuántica molecular.

El gráfico previo muestra que  $2\beta_{\text{spec}} = 22144 \text{ cm}^{-1}$ . La conversión a  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  es directa. Así se obtiene el valor de  $\beta_{\text{spec}} = -132.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

El valor obtenido por métodos termoquímicos es  $\beta_{\text{term}} = -150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Las diferencias hay que buscarlas en la naturaleza de los procesos que por un lado, involucran especies en el estado electrónico fundamental (termoquímicamente), mientras que en el otro las transiciones ocurren entre distintos estados excitados, donde la posibilidad de que existan interacciones entre las configuraciones electrónicas de estos estados debe incluirse en forma explícita, tal como lo contemplan los programas de cálculo moleculares modernos.

El método puede ser empleado para estimar energías de activación en procesos tales como la isomerización cis-trans en butadieno y otros polienos conjugados.

En el proceso de isomerización del butadieno alrededor del enlace 2-3 conduce a un estado de "activado" en el que se rompe la conjugación en la zona del enlace 2-3. Desde el punto de vista geométrico, en ese estado los enlaces  $\pi$  de los fragmentos se asemejan a dos moléculas de etileno formando un ángulo diedro de  $90^\circ$ . La diferencia de energía entre estos fragmentos y la molécula de etileno se calcula de forma sencilla, recordando que la energía  $\pi$  del butadieno es  $4\alpha + 4,476\beta$  y la energía  $\pi$  de una molécula de etileno vale  $2\alpha + 2\beta$ . El resultado es  $-0,476\beta = 71,4 \text{ kJ/mol}$ , que es del orden del valor experimental.

## Métodos actuales

El método de Hückel tiene interés para ilustrar de manera muy simplificada la complejidad de la estructura electrónica. Sin embargo este método es obsoleto para el estudio de la estructura molecular.

A partir de 1950, muchos han sido los avances logrados en el cálculo de la estructura electrónica. El método de Hückel es de naturaleza empírica, pero a partir de esa fecha, y gracias al trabajo de C.C. Roothaan, J. Pople, R. Hoffmann entre otros, así como al espectacular desarrollo de los métodos computacionales condujeron a incorporar un conjunto de métodos semiempíricos y ab-initio para resolver distintos problemas en el campo de la estructura molecular.

Los métodos semiempíricos combinan información experimental con elementos provistos por el tratamiento teórico. En la década de 1950, Pople y colaboradores desarrollaron un tratamiento que permitía un tratamiento más adecuado de los electrones  $\pi$ , que incluía el cálculo de espectros electrónicos tanto en estado singlete como triplete. A partir de la década de 1960, R. Hoffmann introdujo en el cálculo de orbitales a los electrones  $\sigma$ , contribuyendo de esta manera al desarrollo teórico de la química orgánica. En este procedimiento se realizan simplificaciones que recuerdan al método de Hückel. Por este motivo, este tratamiento se conoce como "Método de Hückel Extendido (EHM)).

Se debe a Pople, conjuntamente con Pariser y Parr, el desarrollo de métodos más simples aplicables a moléculas con electrones  $\pi$ , conocido en la literatura bajo el acrónimo PPP, con la posibilidad de predecir el espectro electrónico de este tipo de moléculas. Pero su gran contribución fue el desarrollo de métodos para la resolución del determinante secular que eran tanto aplicables a moléculas con electrones  $\sigma$  o con electrones  $\sigma$  y  $\pi$ , o, Estos métodos son conocidos en la literatura como CNDO (Complete neglected Differential Orbitals), INDO (Intermediate Neglected Differential Orbitals) y métodos más potentes para la resolución de estructura molecular y la predicción de propiedades electrónicas tanto de moléculas sencillas como de biomoléculas. Por sus contribuciones, J. Pople fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1998.

Actualmente, estos métodos de cálculo son accesibles comercialmente y se emplean como otra herramienta adicional en el estudio de procesos químicos, tanto básicos como aplicados en el campo de la química, bioquímica, ciencias farmacéuticas, biología, ingeniería química entre otras disciplinas.

# CAPÍTULO 6

## Espectroscopía molecular. Aspectos básicos

La interacción de los átomos y moléculas con la radiación electromagnética trae aparejado cambios en sus estados energéticos, produciéndose absorción o emisión de radiación. Sin embargo, los cambios en los estados energéticos no son arbitrarios, sino que responden a ciertas reglas que dependen del tipo de movimiento cuyo estado energético se altera.

Como la energía no se crea ni se destruye, cuando una fracción bien definida de energía que satisface la condición de Bohr ( $E_n - E_m = h\nu = \hbar\omega$  entre los niveles  $m$  y  $n$ -ésimos) es absorbida por la partícula, la intensidad de la radiación disminuye comparada con la intensidad de la radiación incidente.

### Relaciones básicas

La radiación monocromática del espectro electromagnético está caracterizada por su longitud de onda ( $\lambda$ ) que se expresa en cm, m o nm (nanómetro,  $1\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$ ), su frecuencia  $\nu$  que se expresa en  $\text{s}^{-1}$ . La relación básica que las vincula es  $\nu \cdot \lambda = c$ , donde  $c$  = velocidad de la luz ( $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1} = 3 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$ ). Una unidad muy conveniente de uso frecuente en espectroscopía es el número de onda definido como  $\bar{\nu} = 1/\lambda$ . La unidad es el  $\text{m}^{-1}$  o  $\text{cm}^{-1}$ . De esta forma, se convierte en una magnitud directamente proporcional a la frecuencia, es decir,  $\bar{\nu} = c/\lambda = c \cdot \nu$ .

### Ley de Lambert-Beer

Cuando un haz de luz monocromática incide sobre una capa homogénea de una sustancia una parte es reflejada, una parte es absorbida y la parte restante es transmitida:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$

Augustin Fresnel (Francia, 1788-1827) en sus estudios de óptica demostró que entre la intensidad de la radiación reflejada y la incidente existe una relación sencilla que depende del índice de refracción  $n$  de la sustancia,

$$I_r = I_0 \cdot \frac{n-1}{n+1}$$

Cuando  $n$  tiende a uno,  $I_r$  tiende a cero. En general  $I_r$  es pequeña y puede decirse que  $I_0 = I_a + I_t$ ,

Si la radiación que incide sobre el sistema pasa a través de una ventana plana de material transparente (cubeta de vidrio, cuarzo, etc.) tienen importancia las pérdidas por reflexión y entonces  $I_0$  es la intensidad de la radiación después de atravesar la ventana, corregida por la reflexión y absorción de la misma. Las relaciones entre  $I_0$ ,  $I_a$  e  $I_t$  se establecen en la ley de Lambert-Beer. Esta ley combina dos resultados propuestos en forma independiente bajo las formas conocidas como ley de Lambert y ley de Beer.

Johann H. Lambert (Francia, 1728-1777), dedujo una relación que considera la absorción de la radiación en función del espesor. Cuando radiación de intensidad  $I$  incide sobre una capa de material absorbente de espesor  $dx$ , la variación de su intensidad  $dI$  es proporcional a  $I$  y a  $dx$ ;  $-dI = K \cdot I \cdot dx$ , donde  $K$ , definido como el coeficiente de absorción, es una constante que depende de la naturaleza del material absorbente y de la longitud de onda de la radiación incidente.

La ecuación integrada entre los límites  $x = 0$  ( $I = I_0$ ) y  $x = x$  ( $I = I_t$ ) resulta:  $I_t = I_0 \cdot \exp(-K \cdot x)$

El coeficiente de absorción resulta, expresada en logaritmos de base 10,

$$K = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I_t} \quad \text{y} \quad \log \frac{I_t}{I_0} = -K \cdot x \cdot \log e \Rightarrow I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon x} \quad \text{con} \quad \varepsilon = K \cdot \log e$$

La constante  $\varepsilon$  se llama coeficiente de extinción.

Por su parte, August Beer (Alemania, 1825-1863) propuso una relación entre la intensidad ( $I$ ) y la concentración ( $c$ ) del material absorbente, válida para espesor constante del material absorbente cuando sobre la solución incide radiación de la misma longitud de onda  $\lambda$  (monocromática). Esta se conoce como la ley de

Beer y establece que la disminución de la intensidad  $-dI$  es proporcional a  $I$  y a  $dc$ , siendo este último un cambio infinitesimal de la concentración de la sustancia absorbente, esto es,  $-dI = K' \cdot I \cdot dc$ , donde  $K'$  es una constante que depende del espesor de la capa absorbente, de la naturaleza de la sustancia absorbente y de la longitud de onda de la radiación. Un análisis similar al realizado en el marco de la ley de Lambert permite obtener la ecuación pero integrando la expresión anterior entre los límites  $I = I_0$  para  $c=0$  y  $I = I_t$  para  $c=c$ :

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -K' \cdot c \quad \text{y} \quad \log \frac{I_t}{I_0} = -K' \cdot c \cdot \log e \Rightarrow I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon' c} \quad \text{con} \quad \varepsilon' = K' \cdot \log e$$

De la combinación de las dos leyes anteriores resulta la Ley de Lambert-Beer (que fue básicamente deducida en forma simultánea por ambos investigadores) y que puede expresarse en sus dos formas equivalentes:

$$\log \frac{I_t}{I_0} = -\varepsilon \cdot c \cdot \ell \quad \text{y} \quad \frac{I_t}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot \ell} \quad \text{Ec. 6.1}$$

El valor de la constante  $\varepsilon$  depende de las unidades que se elijan para  $c$  y  $\ell$ . Tomando  $c$  en moles/litro y  $\ell$  en cm,  $\varepsilon$  se llama coeficiente de absorción molar o coeficiente de extinción molar.

Se define como transmitancia  $T$  a la relación  $I_t/I_0$ . Por absorbancia (o absorbencia)  $A$  se entiende a la relación

$$A = \log \frac{1}{T} = \varepsilon \cdot c \cdot \ell \quad \text{Ec. 6.2}$$

En algunos casos la transmitancia se da como valor porcentual:  $T\% = 100 I_t/I_0$

De esta forma la absorbancia puede expresarse como  $A = 2 - \log T\%$

Con estas definiciones, la radiación absorbida se puede calcular ahora:

$$I_a = I_0 - I_t = I_0 \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot \ell}) \quad \text{Ec. 6.3}$$

Esta relación puede aplicarse con fines analíticos, en estudios de equilibrios donde una o varias especies pueden absorber radiación, en cinética química entre las situaciones más comunes en fisicoquímica.

### Desviaciones a la Ley de Lambert-Beer

Las desviaciones a la Ley de Lambert-Beer que se deben en general a factores instrumentales como falta de monocromaticidad, reflexiones, y a causas químicas tales como interacciones soluto-solvente, asociaciones moleculares o en general equilibrios químicos no definidos, cambios de índices de refracción con la concentración, etc.

Analizaremos algunas de las causas más relevantes.

**Influencia de la reflexión:** La fracción de luz que es reflejada cuando un haz incide perpendicularmente sobre la muestra depende de los valores relativos de los índices de refracción de los dos medios si ellos no son absorbentes. En el caso general de soluciones diluidas o en el caso de gases a bajas presiones, el índice de refracción se mantiene sensiblemente constante.

Experimentalmente los problemas causados por la reflexión en las ventanas pueden disminuirse comparando la transmitancia de una celda conteniendo la muestra con la transmitancia de otra celda semejante que en el caso de soluciones contiene el solvente puro o en el caso de gases se ha evacuado. En los nuevos equipos de un solo haz existe un mecanismo de calibración automático.

**Influencia de la falta de monocromaticidad de la radiación incidente:** Experimentalmente no puede obtenerse una radiación monocromática pura de una fuente de radiación estándar y como la absorción depende de la longitud de onda, debe tenerse en cuenta este factor. Cuando se desea aislar una radiación de longitud de onda  $\lambda$ , en general se tendrá un conjunto de longitudes de onda comprendidas entre  $\lambda$  y  $\lambda + \Delta\lambda$ .

La absorbancia que se mide con ella dependerá de la influencia de todas las radiaciones cuyas longitudes de onda estén comprendidas entre esos valores y por lo tanto se debe expresar:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot \ell \quad \text{con} \quad \varepsilon = \frac{1}{\Delta\lambda} \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} \varepsilon(\lambda) \cdot d\lambda$$

$\varepsilon(\lambda)$  es función de  $\lambda$ , y el mismo es ahora el valor medio del coeficiente de extinción en el intervalo comprendido entre  $\lambda$  y  $\lambda + \Delta\lambda$ . Los errores provocados por esta situación pueden ser muy serios, por lo cual debe tratarse de reducir  $\Delta\lambda$  hasta valores pequeños usando el dispositivo experimental adecuado.

**Análisis de los errores en las medidas de concentración:** La medida de transmitancia o absorbancia puede usarse para determinar concentraciones de sustancias absorbentes, ya que a partir de la medida de  $A$  para una sustancia dada,

$$c = \frac{A}{\varepsilon \cdot \ell} = \frac{1}{\varepsilon \cdot \ell} \log \frac{1}{T}$$

Los errores que pueden cometerse en  $c$  dependen de dos cuestiones fundamentales:

- características del instrumento usado (monocromaticidad de la luz, calibración, sensibilidad de los elementos de detección).

- condiciones de trabajo elegidas.

Estos dos aspectos no son totalmente independientes pero nos ocuparemos en principio del segundo de ellos. Analizaremos cómo influyen en la determinación de  $c$  los errores correspondientes a las magnitudes  $\varepsilon$ ,  $\ell$  y  $T$ . El error total cometido en  $c$  puede expresarse como:

$$dc = \left(\frac{\partial c}{\partial \varepsilon}\right)_{\ell, T} d\varepsilon + \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_{\ell, \varepsilon} dT + \left(\frac{\partial c}{\partial \ell}\right)_{\varepsilon, T} d\ell$$

El error relativo será entonces:

$$\frac{dc}{c} = \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \varepsilon}\right)_{\ell, T} d\varepsilon + \left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_{\ell, \varepsilon} dT + \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \ell}\right)_{\varepsilon, T} d\ell$$

(Estrictamente debería considerarse la propagación de errores, para la cual, si se conocen las varianzas  $\sigma^2$  para cada una de las variables), entonces la ecuación previa es una forma aproximada. En general, el tratamiento debería basarse en el uso de la propagación de errores, para el que se debe considerar la siguiente expresión:

$$\frac{\sigma_c^2}{c^2} = \left(\frac{\partial c}{\partial \varepsilon}\right)_{\ell, T}^2 \sigma_\varepsilon^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_{\ell, \varepsilon}^2 \sigma_T^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial \ell}\right)_{\varepsilon, T}^2 \sigma_\ell^2$$

Esta ecuación permite observar que los errores aleatorios cometidos en las distintas variables siempre suman. Cada uno de estos términos será analizado por separado pero en la expresión aproximado y se bajará con los valores absolutos.

a) En el primer caso,  $\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \varepsilon}\right)_{\ell, T} = -\frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$ .

Teniendo en cuenta que los valores de  $\varepsilon$  conocidos en la literatura han sido medidos con mucha precisión y que  $\varepsilon$  depende de la longitud de onda, los errores más importantes que pueden cometerse provienen de la dependencia existente entre  $\varepsilon$  y  $\lambda$  y del error que se comete en la longitud de onda, es decir la falta de monocromaticidad.

La expresión anterior puede escribirse:  $\frac{dc}{c} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \lambda}\right)_{\ell, T} d\lambda$

El valor de  $d\lambda$  depende del instrumento y de su calibración, por lo tanto queda  $(\partial \varepsilon / \partial \lambda)$  como variable. Su valor depende de la elección de la longitud de onda para efectuar las medidas. Es evidente que la más conveniente será aquella para la cual  $(\partial \varepsilon / \partial \lambda) = 0$  lo que implica que  $\varepsilon(\lambda)$  debe pasar por un máximo o por un mínimo.

b) Tomando el segundo sumando, cuando  $\varepsilon$  y  $\ell$  son constantes:  $\left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_{\ell, \varepsilon} = -\frac{1}{2,303c\varepsilon\ell} \frac{1}{T} = -\frac{1}{AT}$

Si esta función presenta un mínimo para algún valor de  $T$ , entonces la derivada del error relativo con respecto a  $T$ :

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_{\ell, \varepsilon}}{\partial T} = -0,4341 \frac{\partial \left(\frac{1}{AT}\right)}{\partial T} = -0,4341 \left[ -\frac{1}{AT^2} - \frac{1}{TA^2} \frac{\partial A}{\partial T} \right] = \frac{0,4341}{(AT)^2} \left[ A + T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right) \right]$$

La condición de mínimo se obtiene introduciendo  $A = -\log T$  e igualando a cero el término, esto es,

$$A + T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right) = 0$$

Se deduce que las condiciones de menor error relativo en la absorbancia o la transmitancia se cumple para  $A=0,4341$  o  $T\%=36,8 \approx 37\%$ .

c) El último término de la expresión general del error relativo, a  $\varepsilon$  y  $T$  son constantes conduce a

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \ell}\right)_{\varepsilon, T} = -\frac{1}{\ell}$$

Esta relación permite estimar la influencia que tiene el conocimiento correcto del espesor de la solución en examen. En las mediciones habituales cuando  $\ell$  es igual a 1 cm o más, este término es de poca importancia. Puede en cambio adquirir significación cuando  $\ell$  es pequeña.

En resumen cuando se hacen medidas para determinar concentraciones con un instrumento determinado y con valores de  $\varepsilon$  conocidos, deben elegirse para disminuir errores:

(a) longitudes de onda para las cuales la absorción no cambia mucho con  $\lambda$  preferentemente en un máximo o en un mínimo de la curva  $A = f(\lambda)$

(b) valores de  $\varepsilon$ ,  $c$  y  $\ell$  tales que la absorbancia sea alrededor de 0,43



## Espectro electromagnético

El espectro electromagnético se extiende en un amplio intervalo de longitudes de onda, desde órdenes de 104 cm (ondas de radio) hasta ser del orden o menores a 10-12 cm (rayos gama).

En Tabla 6.1 se muestran las distintas regiones del espectro (convencional) según su longitud de onda (en cm).

**Tabla 6.1:** Espectro electromagnético según distintas regiones de longitudes de onda

Tipo de radiación	Radio	microondas	infrarrojo	visible	ultravioleta	Rayos X	Rayos gama
$\nu/s^{-1}(Hz)$	3x106-3x108	3x108-3x1010	3x1012-3x1013	$\approx 3 \times 10^{15}$	3x1015 $\approx 3 \times 10^{16}$	3x1018	3x1021
$\lambda/nm$	1010	108	104	700-400	380-200	0,1	1x10-3
$\nu / cm^{-1}$	10-4-10-2	1-0,01	10-2-10-3	10-5	10-6	10-8	10-10-10-12
La frecuencia $\nu$ de la radiación crece desde órdenes 106 s <sup>-1</sup> en el extremo izquierdo de este esquema hasta órdenes de 1022 s <sup>-1</sup> en el extremo derecho. En escala de energías por mol se presenta en la siguiente fila. La energía se indica en J.mol <sup>-1</sup> , la que se calcula como N0.h. $\nu$ , siendo N0 el número de Avogadro.							
E/kJ.mol <sup>-1</sup>	1x10-7-1x10-4	1x10-4-1x10-2	1-10	$\approx 10^3$	$\approx 10^3-10^4$	$\approx 10^6$	$\approx 10^9$
Tipo de espectroscopia	Resonancia Magnética Nuclear (nmr) – resonancia paramagnética electrónica (epr)	Espectroscopía rotacional.	Espectroscopía vibracional	Espectroscopía visible y de ultravioleta		Resolución de estructuras cristalinas	Espectroscopía Mössbauer

En general, se pueden identificar intervalos de longitudes de onda que se emplean en todo tipo de estudios. Así,

a.- la región que se halla entre el visible y el IR se denomina “IR cercano”.

b.- La región visible del espectro los colores se pueden definir en las siguientes intervalos de longitudes de onda. Los colores se indican en la Tabla 6.2

**Tabla 6.2:** Colores asignados según la longitudes de onda del espectro UV-vis.

color	Rojo	Naranja	Amarillo	Verde	Cian	Azul	violeta
$\lambda/nm$	625-740	590-625	565-590	520-565	500-520	435-500	435-380

c.- La región del UV entre 380 y 200 nm se divide en tres categorías: UVA (380-320 nm), UVB (320-280 nm) y UVC (280-200 nm)

d- La región del espectro a longitudes de onda menores que 200 nm pero mayores que las correspondiente a la radiación X, se denomina “UV-V”, radiación UV del vacío.

Las distintas regiones del espectro se emplean en el estudio de estructuras y propiedades fisicoquímicas de moléculas. En la tabla previa se indican algunas aplicaciones, incluyendo los valores de energías asociadas con las distintas longitudes de onda.

Los cambios fotoquímicos se observan cuando las energías de la radiación es superior a la energía de los enlaces químicos.

## Movimientos moleculares y absorción de radiación electromagnética

Es posible observar absorción de energía en todo el rango del espectro electromagnético. En algunos casos, estos excitan transiciones entre estados de movimientos moleculares como la rotación pura (que se observa en la región de las microondas), los movimientos de vibración siempre acoplados con la rotación (infrarrojo), transiciones entre estados electrónicos que involucran a los electrones y que siempre están acoplados a cambios en los estados de vibración y rotación (visible-UV), y en otros casos también asociados a rupturas de uniones químicas (procesos fotoquímicos en general). Es posible estudiar fenómenos de dispersión de radiación electromagnética en el marco de la espectroscopía Raman.

Existen procesos de absorción de energía pero que requieren la presencia de campos externos (efecto Zeeman), como es el caso de la resonancia magnética nuclear (rmn) y la resonancia paramagnética electrónica (epr).

Analizaremos cada una de estas espectroscopías.

## Espectroscopía de microondas. Espectros de rotación pura

Este tipo de espectroscopía está asociada con cambios en el momento angular de rotación sin alteración de la energía vibracional y electrónica.

Estos cambios se producen en la región de las microondas (1-0,01 cm<sup>-1</sup> aproximadamente) y para que una molécula absorba energía en esa región, esta debe poseer momento dipolar permanente. La energía de los estados rotacionales está cuantizada y la misma se conoce de resolver de manera apropiada la ecuación de Schrödinger para cada tipo de molécula.

Aunque por agitación térmica las moléculas pueden poblar los distintos estados rotacionales con distintas energías, cuando estas interactúan con un campo de microondas, los cambios en el momento angular que se observan experimentalmente deben satisfacer requisitos mecánico-cuánticos que no son requeridos cuando la energía se provee por calentamiento.

La energía de una partícula que rota (analizada esta rotación como un movimiento interno), depende del valor del momento de inercia o de los momentos de inercia principales (I<sub>x</sub>, I<sub>y</sub>, I<sub>z</sub>),

La energía de una molécula diatómica, vista como un rotor rígido (no se deforma ni se elonga durante la rotación) es un parámetro sencillo de calcular.

La energía de una molécula diatómica vista como un rotor rígido está dada por

$$E_J = \frac{J(J+1) \cdot h^2}{8 \cdot \pi \cdot I} \Rightarrow I = \mu \cdot r^2 \Rightarrow B = \frac{h^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot I} \quad \text{Ec. 6.4}$$

Con J= número cuántico rotacional que toma valores 0,1,2,.., por su parte, I es el momento de inercia y la masa reducida se evalúa como en otras oportunidades ( $\mu = m_1 \cdot m_2 / m$  con  $m = m_1 + m_2$ ).

Como se estudiara al resolver el movimiento de rotación, en cada nivel pueden existir más de un estado con la misma energía (se dice que está degenerado). El grado de degeneración del nivel corresponde al número de funciones de onda con la misma energía,  $g_J = 2J + 1$

La existencia de esta degeneración permite tener muchas moléculas con la misma energía, y con ello crece la accesibilidad de estados de mayor energía (en equilibrio térmico se alcanzan por colisiones moleculares). El espaciado de los niveles crece con el cuadrado del número cuántico J. En la Fig. 6.1 se esquematiza la distribución de niveles correspondientes a un rotor rígido.

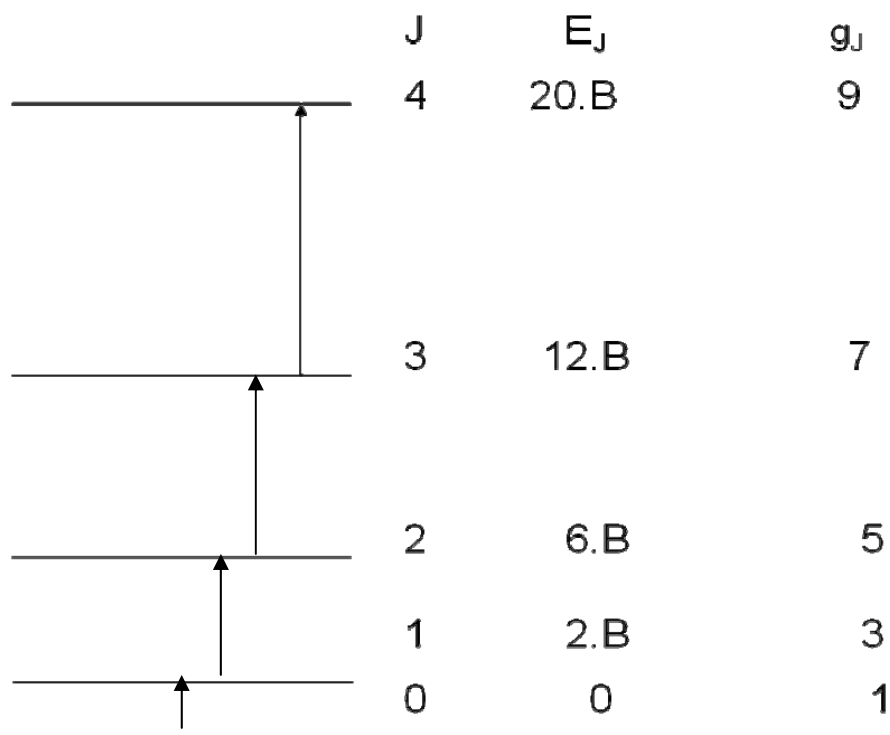


Fig. 6.1: Distribución de niveles de energía en un rotor rígido simple.

Los procesos de interacción de la radiación del campo de microondas permiten comprobar que no todas las transiciones entre estados rotacionales son observables. El cambio en el momento angular no es arbitra-

rio y esto conduce a reconocer ciertas la aplicabilidad de ciertas reglas de selección para el estudio de los espectros de rotación.

Estas reglas de selección permiten predecir que transiciones son las más probables (y por lo tanto las más intensas). *Por lo pronto, para que una molécula se acople con el campo de radiación de microondas, esta debe poseer un momento dipolar distinto de cero.*

Así, las siguientes moléculas no presentan espectros de rotación: N<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, pero si las siguientes CO, CO<sub>2</sub>, OCS, H<sub>2</sub>O, HCl, pues que tienen momento dipolar permanente

El acoplamiento entre el momento dipolar y el campo electromagnético se traduce en la absorción de un fotón de energía definida, siempre que el valor del momento angular de rotación cambia en + 1 en la absorción (o -1 en la emisión), esto es  $\Delta J = \pm 1$ .

La energía de una transición (en absorción) entre el nivel J y el J'=J+1 será

$$h\nu = J'(J'+1).B - J.(J+1).B \Rightarrow J' = J + 1 \quad h\nu = 2(J+1).B \quad \text{Ec. 6.5}$$

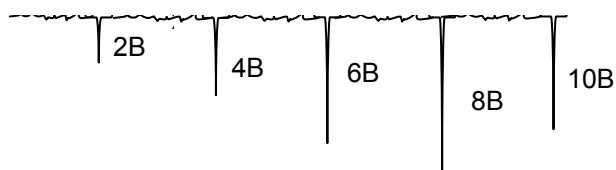
Debe observarse que las transiciones ocurren de manera tal que al ser registradas experimentalmente deberían observarse un conjunto de líneas equiespaciadas (en esta aproximación) como se listan en la Tabla 6.3,

**Tabla. 6.3:** Posición en términos de B de las transiciones observadas un rotor rígido simple.

J	0	1	2	3
hν	2B	4B	6B	8B

El espaciamiento entre líneas consecutivas debe ser 2B, tal como se esquematiza en la Fig. 6.2.

Un espectro experimental presenta una distribución de intensidades que está asociada con la población de moléculas en los distintos estados rotacionales. A mayor intensidad, mayor es el número de moléculas que se excitan. En consecuencia, el patrón de intensidades en estos espectros es una prueba de la distribución de energías de Boltzmann. Del análisis de este tipo de espectros puede obtenerse la constante rotacional B y a partir de ella tanto el momento de inercia como la distancia internuclear de equilibrio de la molécula



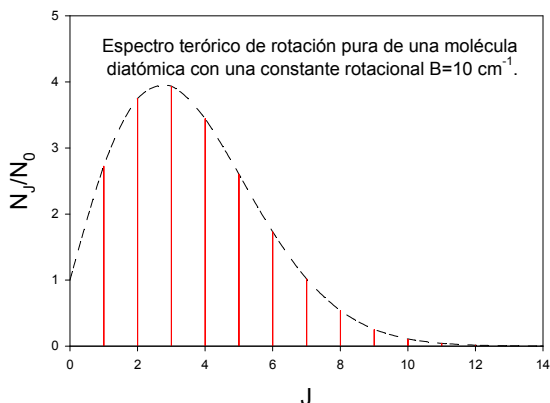
**Fig. 6.2:** Espectro de microondas y esquema de la distribución de intensidades en un rotor rígido simple. Observar que en la aproximación de rotor rígido, la diferencia energética entre dos picos consecutivos es siempre 2B.

### Espectro de microondas y distribución de energías de Boltzmann

El comportamiento que presentan las intensidades de las líneas puede explicarse correctamente sobre la base de la ley de distribución de Boltzmann, que permite calcular el número de moléculas en condiciones de absorber la energía desde el estado J al J+1. Esta ley tiene la forma,

$$N_J = N_0 \cdot g_J \cdot e^{-\frac{(J+1).B}{kT}} \Rightarrow N_J = N_0 \cdot (2J+1) \cdot e^{-\frac{(J+1).B}{kT}} \quad \text{Ec. 6.6}$$

N<sub>0</sub> es el número de partículas totales en la muestra gaseosa y g<sub>J</sub> el grado de degeneración del J-ésimo nivel. La distribución de líneas esperables para un rotor rígido de constante rotacional B a 300 K, se muestra en la siguiente Fig. 6.4.



**Fig. 6.4:** Espectro teórico de rotación pura, mostrando una distribución de intensidades descrita por la Ec. 6.6. En esta figura, la envolvente se trazó a través de los máximos de las intensidades relativas N<sub>J</sub>/N<sub>0</sub>.

El valor de J para la cual la población de moléculas presenta un máximo se obtiene derivando la ecuación para NJ. Llamaremos  $J_{\text{máx}}$  al valor del número cuántico rotacional correspondiente. Su valor, aproximado dado que la distribución no es continua, es

$$J_{\text{máx}} \approx \sqrt{\frac{kT}{2B}} - \frac{1}{2} \quad \text{Ec. 6.7}$$

En esta expresión B tiene unidades de energía (Julios). Cuando B se expresa en unidades de número de onda, el pasaje de esta unidad a las de energía se obtiene a partir de la siguiente expresión:

De manera equivalente, empleando los valores de B en número de onda

$$B/J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} = hc \bar{B} \quad \Rightarrow \quad J_{\text{máx}} \approx \sqrt{\frac{kT}{2hc\bar{B}}} - \frac{1}{2}$$

**Problema 6.1:** La constante rotacional para  $1\text{H}35\text{Cl}$  vale  $10,395 \text{ cm}^{-1} = 1039,5 \text{ m}^{-1}$  Calcular  $J_{\text{máx}}$  en la aproximación de rotor rígido. Considere  $T=300 \text{ K}$ ,

$$J_{\text{máx}} \approx \sqrt{\frac{1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{2 \times 6,625 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1} \cdot 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1} \cdot \bar{B}}} - \frac{1}{2} = \frac{102,05}{\sqrt{\bar{B}}} - \frac{1}{2} \approx 2$$

En la Tabla 6.4 se listan valores de parámetros moleculares en moléculas diatómicas

**Tabla 6.4:** Valores típicos de medidas de espectros de microondas (Adoptados del texto G. Barrow, Estructura de las moléculas, Ed. Reverté)

Molécula	$10^{47} \times I / \text{kg.m}^{-1}$	$10^{27} \times \mu / \text{kg}$	$10^{10} \times r / \text{m}$
CO	14,5	11,4	1,123
NO	16,5	12,4	1,151
HCl	2,65	1,63	1,275
HBr	3,31	1,65	1,414
HI	4,29	1,66	1,604
NaCl	129,0	23,2	2,361
CsCl	393,0	46,5	2,904

#### Acoplamiento rotación-vibración. Constante de distorsión centrífuga D.

Las líneas del espectro de microonda para altos números cuánticos J, dejan de ser equiespaciadas. Esto es consecuencia del acoplamiento entre la rotación y la vibración, ya que las moléculas no son rotores rígidos.

La resolución de la ecuación de Schrödinger para un cuerpo que no es estrictamente un rotor rígido conduce a introducir un nuevo parámetro que se conoce como la constante de distorsión centrífuga D. Se puede probar que

$$E_J = J(J+1).B + J^2(J+1)^2.D \quad \text{Ec. 6.8}$$

$$D = -\frac{h^4}{32.\pi^4.\mu^2.r^6.k_H} = -\frac{4.B^3}{v^2} \quad \text{y} \quad v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_H}{\mu}} \quad \text{Ec. 6.9}$$

Cuando  $J^2(J+1)^2.D \ll J(J+1).B$  la expresión de  $E_J$  se reduce a la ya conocida,

La diferencia de energía entre dos estados J y J+1 (la regla de selección que vale en este proceso de absorción es  $\Delta J=+1$ )

$$\Delta E_{J \rightarrow J+1} = 2(J+1).B + 4(J+1)^3.D \quad \text{Ec. 6.10}$$

**Problema 6.2:**

El espectro de rotación pura del H35Cl presenta líneas de absorción en las siguientes posiciones (en cm-1) correspondientes a las transiciones J→J'=J+1 ((R. Hausler and R.A. Oetjen, J.Chem.Phys, 21(1953) 1340):

J→J'	J→J+1	J+1→J+2	J+2→J+3	J+3→J+4	J+4→J+5	J+5→J+6	J+6→J+7	J+7→J+8
$\bar{\nu} / cm^{-1}$	83,32	104,13	124,73	145,37	165,89	186,23	206,60	226,86

Calcular (a) el momento de inercia de la molécula y la longitud de enlace en la aproximación del rotor rígido (b) predecir las intensidades relativas de las líneas de acuerdo con la población asociada a cada estado (c) prediga la posición de las líneas de absorción de la molécula de 2H35Cl (c) estimar la constante de distorsión centrífuga?

La diferencia entre transiciones consecutivas muestra que las mismas no están equiespaciadas.

$(E_{J'} - E_J) / cm^{-1}$	20,81	20,60	20,64	20,52	20,34	20,37	20,26
----------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

EJ'-EJ disminuye con el aumento del número cuántico en el tránsito J→J'=J+1. Esto implica que el modelo del rotor rígido presenta limitaciones, y este comportamiento implica que el momento de inercia no es constante, que disminuye y con ello la distancia internuclear que aumenta con el incremento del momento angular de rotación, resultado que es consistente con el acoplamiento entre la rotación y la vibración.

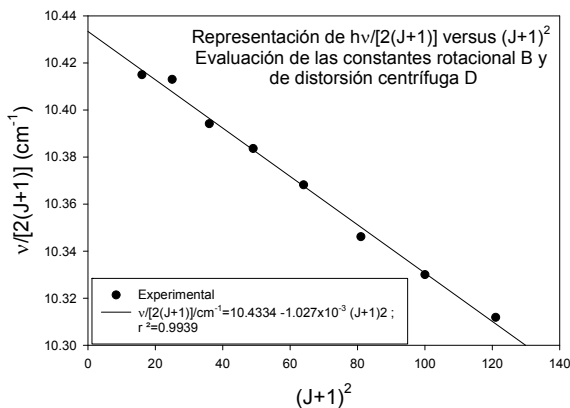
En estas tablas no está identificado el valor inicial de J. Sin embargo, considerando la transición de menor energía en dicha tabla, puede observarse que 2B~20,81 cm-1. Entonces

$$E_{J+1} - E_J = 83,32 \text{ cm}^{-1} \approx (J+1) \times 20,81 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow J \approx \frac{83,32}{20,81} - 1 = 3$$

El reordenamiento de la ecuación general, permite obtener una expresión a la que puede aplicarse regresión no lineal

$$\frac{\nu}{2 \times (J+1)} / cm^{-1} = B + 2 \times (J+1)^2 D \quad \text{con } J = 3,4,\dots \quad \text{Ec. 6.11}$$

En la Fig. 6.5 se observa el comportamiento predicho por esta expresión obteniéndose B≈10,433 cm-1 y D≈-0,5 cm-1



**Fig. 6.5:** Comportamiento esperable a partir de la Ec. 6.11. La dependencia es lineal por lo que pueden evaluarse los parámetros B y D para esta molécula.

**Problema 6.3:**

A partir de las siguientes ecuaciones, determine la distancia internuclear y el Jmáx.

$$H^{35}Cl \quad \bar{\nu} / cm^{-1} = 20,793.(J+1) - 0,00163.(J+1)^3$$

$$H^{80}Br \quad \bar{\nu} / cm^{-1} = 16,685.(J+1) - 0,00130.(J+1)^3$$

$$^{12}C^{16}O \quad \bar{\nu} / cm^{-1} = 1,843.(J+1) - 5,5 \times 10^{-6}.(J+1)^3$$

Hemos visto que el Jmáx a temperatura ambiente está dado en forma aproximada por la siguiente expresión,

$$J_{máx} = \frac{102,05 / m^{-1/2}}{\sqrt{B / m^{-1}}} - \frac{1}{2}$$

Los valores de las constantes rotacionales para el H35Cl y el H80Br valen respectivamente 2079,3 y 1668,5 m<sup>-1</sup>. Los valores de J<sub>máx</sub> serán ~2 para H35Cl y ~1 para el H80Br, y ~7 para el CO y las distancias internucleares calculadas son respectivamente 127,4 ; 140,8 y 112,8 pm respectivamente.

El estudio de los espectros de rotación se puede extender a todo tipo de moléculas que posean momentos dipolares. Un ejemplo clásico es una molécula del tipo ABC lineal. Para este tipo de sustancia, el momento de inercia toma la forma

$$I = m_A \cdot r_{BA}^2 + m_C \cdot r_{BC}^2 - \frac{(m_A \cdot r_{AB} - m_C \cdot r_{BC})^2}{M}$$

A esta molécula se le puede aplicar la ecuación del rotor rígido. La utilidad de la técnica está orientada a evaluar las distancias internucleares. Pero esto exige trabajar con sustituciones isotópicas para modificar el momento de inercia. Con ello se modifican las frecuencias de las transiciones observables para cada tipo de moléculas. La sustitución isotópica no modifica las distancias internucleares y esta es la razón de su aplicación.

Analizaremos un ejemplo clásico. Empleando los valores de la Tabla 6.5, correspondientes al espectro de microondas de la sustancia <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>32</sup>S, evaluar el momento de inercia

**Tabla 6.5:** Espectro de microondas del <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>32</sup>S como función de la frecuencia

J+1 ← J	1	2	3	4
10-10 v/s-1	2,4325	3,64882	4,86516	6.081408
	9		4	

Para la molécula <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>32</sup>S se conoce que  $I = 141,4 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ . Con este dato se puede estimar las distancias entre los núcleos en esta molécula. Con la información de la tabla se calcula la constante rotacional de la molécula y de ella se calcula el momento de inercia correspondiente.

$$\nu / \text{s}^{-1} = 0,6081 \times 10^{10} \times 2(J+1) \quad r = 0,9972$$

$$B = 4,028 \times 10^{-24} \text{ Julios} \quad I = 137,84 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

Con el conocimiento del segundo momento de inercia en la muestra <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>34</sup>S, se genera un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas. De este sistema de ecuaciones se obtienen las distancias solicitadas.

## Espectroscopía de infrarrojo - Espectroscopía de rotación y vibración

Este tipo de espectroscopía está relacionado con cambios en el estado vibracional.

En cada uno de estos niveles vibracionales hay que considerar los estados rotacionales asociados.

Luego, las transiciones que se observarán involucran cambios energéticos entre estados vibracionales también tienen asociados cambios en la energía de rotación correspondientes a los estados inicial y final.

Estos cambios energéticos se observan en la región del espectro comprendido aproximadamente entre 200 y 5 cm<sup>-1</sup>.

De manera similar a la indicada en la descripción de la microscopía de rotación pura, no son observables todas las transiciones entre todos los estados rotovibracionales disponibles en una molécula.

El tratamiento completo requiere resolver la ecuación de Schrödinger, en principio en el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer.

Sin embargo es posible un tratamiento aproximado basado en los modelos de oscilador armónico y rotor rígido.

En este nivel de aproximación, la energía de una molécula cuya energía de vibración es  $\epsilon_v$  y rota con la energía  $\epsilon_r$ , se puede escribir como

$$\epsilon_{v,r} = \epsilon_v + \epsilon_r \Rightarrow \epsilon_{v,r} = \left( v + \frac{1}{2} \right) h \nu_0 + J(J+1) B \quad \text{Ec. 6.12}$$

En el modelo de oscilador armónico, la distancia de equilibrio entre los núcleos es siempre la misma independientemente del estado vibracional en el que se encuentre la molécula. Por lo tanto, la constante rotacional B es la misma en todos los niveles vibracionales. Debe tenerse en cuenta que en cada estado vibracional existen los correspondientes estados rotacionales con J=0,1,2,...

Por lo tanto, cuando la molécula se excita su interacción con el campo de radiación infrarroja (IR), su estado vibrorotacional en el estado de partida ( $v, J$ ), cambia a su nuevo estado rotovibracional ( $v', J'$ )

Luego, el cambio de energía que se debe observar estará dada por la Ec. 6.13,

$$\varepsilon_{v',j'} - \varepsilon_{v,r} = \left\{ \left( v' + \frac{1}{2} \right) h \nu_0 + J'(J'+1) B \right\} - \left\{ \left( v + \frac{1}{2} \right) h \nu_0 + J(J+1) B \right\} = (v'-v) h \nu_0 + [J'(J'+1) - J(J+1)] B \quad \text{Ec. 6.13}$$

Los requisitos para una molécula pueda absorber o emitir radiación IR y las reglas de selección que determinan que tránsitos sean más probables son los siguientes

1.- La molécula debe experimentar un cambio en su momento dipolar eléctrico a lo largo de la coordenada normal de vibración.

2.- El número cuántico vibracional debe cambiar en una unidad.

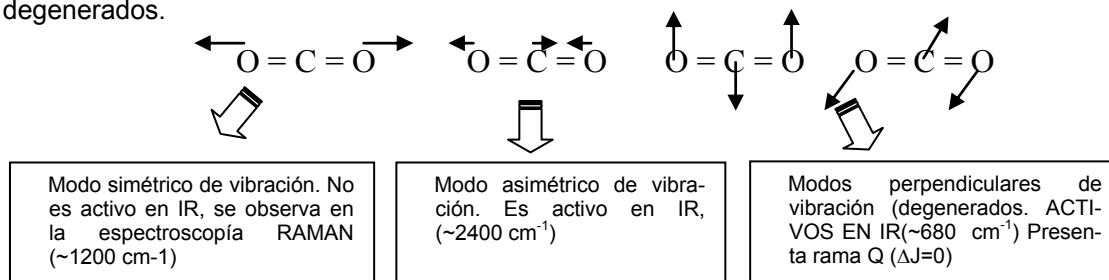
En consecuencia, moléculas diatómicas homonucleares ( $H_2, O_2$ , etc) no presentan espectros vibracionales (y tampoco de rotación pura). En cambio moléculas diatómicas heteronucleares como HCl, HI, ICl, etc, presentan absorción tanto en la región de microondas como IR.

Por su parte, moléculas no polares como  $CO_2$  que no dan lugar a espectros de rotación pura, presentan algunos "modos" de vibración no simétricos que pueden ser registrados en el espectro de IR. Estos modos se dirán activos y no activos en la región IR.

Los modos "normales" de vibración se obtienen a partir de la evaluación del número de grados de libertad, que en el caso de una molécula polinuclear, del total  $3N$ , para una molécula lineal resulta igual a  $(3N-5)$  y para una no lineal  $(3N-6)$ . Los modos normales de vibración son aquellos desplazamientos coordinados de partículas donde la energía del movimiento se puede expresar como suma de dos términos cuadráticos simples, uno correspondiente a la energía cinética del movimiento vibracional y el otro a la energía potencial descrito por el potencial de Hooke).

En el caso del  $CO_2$ , hay cuatro modos normales de vibración, que se caracterizan por poseer distintas frecuencias fundamentales de vibración, lo que determina que puedan o no observarse en el IR. La condición es que en los movimientos internos no se debe modificar el centro de masas de la molécula durante la vibración. El número de coordenadas normales para este tipo de molécula triatómica lineal es  $3 \times 3 - 5 = 4$ .

En el siguiente esquema se muestra que tipos de combinación de desplazamientos pueden servir de base para construir las cuatro (4) coordenadas normales para  $CO_2$ . Un movimiento es totalmente simétrico y por lo tanto no tiene asociado cambio en el momento dipolar a lo largo de la coordenada normal. Este modo no es activo en el IR, pero puede estudiarse en el marco de la espectroscopía RAMAN. Los otros modos son activos en el IR ya que existen cambios del momento dipolar sobre estas coordenadas normales. Una es asimétrica y las otras dos corresponden a movimientos perpendiculares al eje internuclear, y ambos están degenerados.



Un espectro de IR de moléculas sencillas (diatómicas y triatómicas por ejemplo), presenta un sistema de bandas centradas alrededor de un valor energético y que presenta cierta simetría cuasi especular. Las ramas que conforma el espectro de IR de estas moléculas se designan como ramas P, Q y R siendo las energías de las transiciones crecientes en ese orden alfabético. En algunos casos, solo se observan las ramas P y R, estando ausente la Q, y en otras transiciones están presentes las tres. Por ejemplo, en las transiciones asociadas con los movimientos asimétricos en el  $CO_2$  se observan solo las ramas P y R, mientras que en las asociadas con los movimientos perpendiculares al eje internuclear, las ramas P, Q y R.

Las transiciones de mayor intensidad cumplen con las siguientes reglas de selección:

El número cuántico vibracional se incrementa en una unidad (en absorción), pero el momento angular de rotación puede

a.- incrementarse en una unidad,  $\Delta J=+1: (v, J) \rightarrow (v+1, J+1)$

En este caso, la posición de las líneas satisface la relación

$$\varepsilon_{v+1, j+1} - \varepsilon_{v, j} = h \nu_0 + 2(J+1) B \quad \text{Ec. 6.14a}$$

Estas transiciones dan lugar a las ramas R del espectro de IR, y  $J=0,1,2,3\dots$ , en el nivel  $v$ .

b.- Disminuir en una unidad,  $\Delta J=-1: (v,J) \rightarrow (v+1, J-1)$

En este caso, la posición de las líneas satisface la relación

$$\varepsilon_{v+1,J-1} - \varepsilon_{v,J} = h\nu_0 - 2J B \quad \text{Ec. 6.14b}$$

Estas transiciones dan lugar a las ramas P del espectro IR, y  $J=1,2,3\dots$ , en el nivel  $v$ .

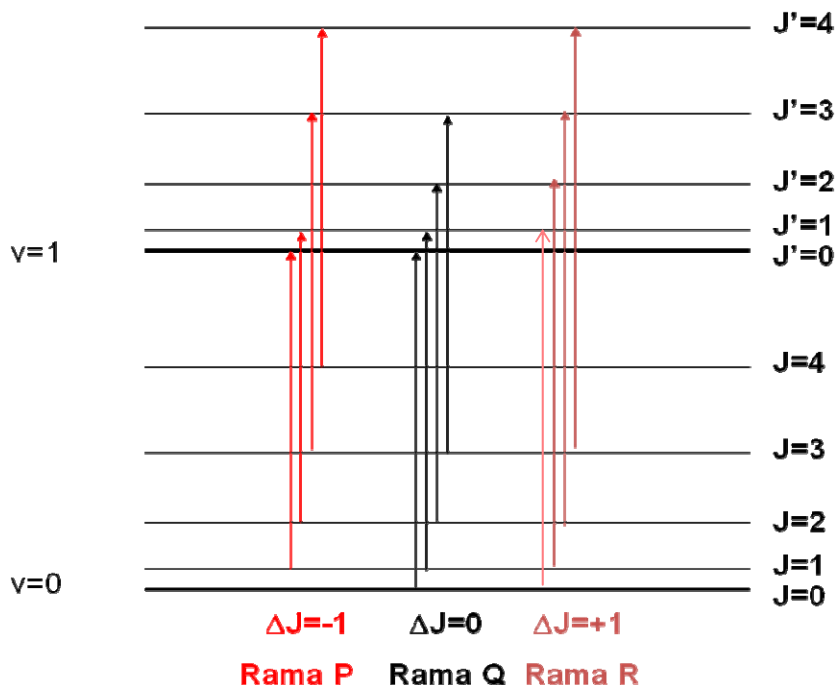
c.- No cambiar el valor de  $J$ ,  $\Delta J=0: (v,J) \rightarrow (v+1,J)$

En este caso, la posición de las líneas satisface la relación

$$\varepsilon_{v+1,J} - \varepsilon_{v,J} = h\nu_0 \quad \text{Ec. 6.14c}$$

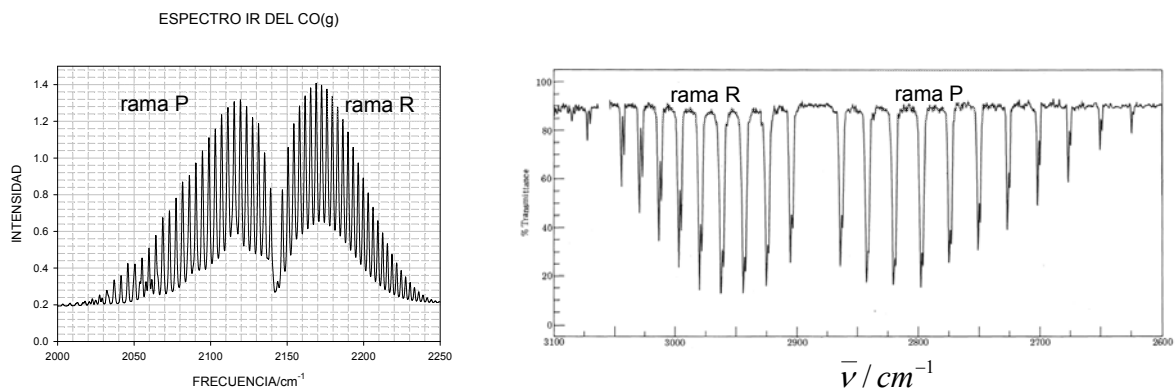
Estas transiciones originan las ramas Q.

Las transiciones indicadas en las ecuaciones previas se identifican en la Fig. 6.6,



**Fig. 6.6:** Transiciones rotacionales permitidas por regla de selección en el cambio en el estado vibracional en la región del infrarrojo.

Dos espectros típicos se muestran en las siguientes figuras (a) para el monóxido de carbono (CO) y (b) para HCl, donde se pueden observar las ramas P y Q,



**Fig. 6.7:** Espectro de IR del CO (izquierda) y del HCl (derecha). En el espectro de la derecha permite observar con mayor resolución los tránsitos correspondientes al las especies  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  y  $\text{H}^{37}\text{Cl}$ . La diferencia en intensidades refleja la abundancia relativa de estos isótopos de cloro



Además como en las transiciones rotacionales está involucrado el momento de inercia. En el caso del espectro del cloruro de hidrógeno, el registro puede mostrar bandas asociadas a formas isotópicas del cloro.

Este espectro rotovibracional muestra la presencia de transiciones asociadas con el H35Cl y H37Cl. La distribución de las intensidades de cada línea es proporcional al contenido natural de estos isótopos.

En el caso del CO2, en la región comprendida entre 600-700 cm-1 puede observarse (Fig. 6.8) el sistema de ramas P, Q (la rama central ancha) y R.

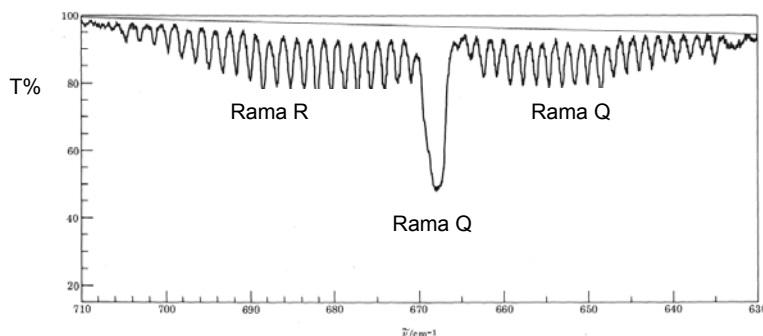


Fig. 6.8: Espectro de CO2 en la región de 600-700 cm-1 donde puede observarse la presencia de la rama Q resultante del modo vibracional donde el momento dipolar cambia perpendicularmente al eje internuclear. La ordenada corresponde a la transmitancia porcentual

El tipo de transiciones que dan origen a la rama Q se observan cuando existen cambios perpendiculares del momento dipolar eléctrico respecto del eje internuclear y cuando existen electrones desapareados, como por ejemplo el óxido nítrico (NO•).

### Oscilador anarmónico

Las moléculas no se comportan como osciladores armónicos, ya que se disocian. Si uno calienta una muestra de yodo molecular (I2) en fase gaseosa, se observa que a medida que la temperatura se incrementa se favorece la formación de átomos de yodo (I) en dicha fase en equilibrio con las moléculas que le dan origen. En este caso, la disociación térmica indica que la distancia internuclear se desplaza de su valor en el estado fundamental.

Cuando se analizó la formación de enlaces moleculares, se discutió la forma general de la energía electrónica resultante de resolver la ecuación de Schrödinger en el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer. El comportamiento de la energía electrónica con la distancia internuclear, determina que los núcleos realizarán sus movimientos en un campo de energía potencial que ya no responde al potencial de Hooke, base del tratamiento del oscilador armónico.

El comportamiento de la energía potencial para describir los movimientos de los núcleos como los discutidos para una diatómica, y que se obtiene de la ecuación de Schrödinger, determina que la distribución de los niveles de energía vibracionales ya no sean equiespaciados, y además, la disociación de moléculas determina que la distancia de separación internuclear varíe en cada estado vibracional.

Cuando la energía de vibración de la molécula crece, la densidad de niveles vibracionales (número de niveles por unidad de energía) crece hasta que se alcanzan las condiciones energéticas que conducen a su disociación en átomos. Existe en consecuencia un nivel límite caracterizado por un número límite, por encima del cual, toda molécula excitada se disocia en sus átomos. La diferencia entre las energías de los estados con límite y v=0 definirá la energía de disociación térmica D0.

El análisis del movimiento anarmónico de la molécula conduce a introducir otros parámetros moleculares además de la energía D0. La energía de disociación espectroscópica De es la que se mide desde el mínimo de la curva hasta límite. La distancia internuclear en el mínimo se identifica como re. En el siguiente diagrama se comparan las curvas de energía potencial para una molécula y lo esperable para un oscilador armónico, donde los niveles vibracionales están equiespaciados.

La expresión de la energía de un oscilador anarmónico se obtiene trabajando con una mejor descripción del potencial que describe el movimiento de los núcleos en la molécula.

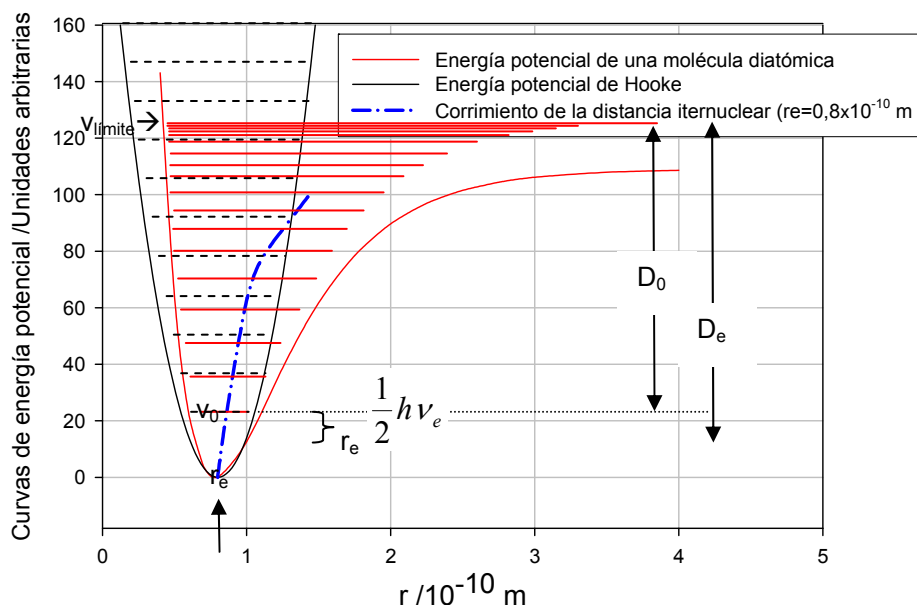
La energía potencial U(r) puede desarrollarse en serie de potencias de la distancia internuclear en el entorno del mínimo. Este tipo de desarrollo tiene la forma del tipo

$$U(r) = U(r_e) + \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3}\right)_{r=r_e} (r - r_e)^3 + \dots \quad \text{Ec. 6.15}$$

Observando que la derivada en el mínimo es nula, se obtiene

$$U(r) - U(r_e) = \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3}\right)_{r=r_e} (r - r_e)^3 + \dots = c_2 (r - r_e)^2 + c_3 (r - r_e)^3 + \dots$$

### Comparación entre curvas de energía potencial de Hooke y el correspondiente a una molécula diatómica



**Fig. 6.9:** Comparación del comportamiento de la energía electrónica y el potencial de Hooke. Debe observarse que en el oscilador armónico la distancia internuclear es constante mientras que en una molécula esta distancia se incrementa con la energía vibracional hasta la disociación.

En un oscilador armónico, sólo sobrevive el primer término de la ecuación previa, de manera que la constante de Hooke en la ley  $\frac{1}{2} k_H \cdot (r - r_e)^2$ , corresponde a;

$$k_H = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} \quad \text{Ec. 6.16}$$

La aproximación armónica funciona bastante bien en moléculas como la de H<sub>2</sub>, que posee una alta energía de disociación térmica. La desviación de la condición de armónica es mayor en moléculas con energías de disociación bajas en comparación con el H<sub>2</sub>.

La posibilidad de contar con este tipo de desarrollo para U(r), permite construir potenciales empíricos.

Uno de los potenciales más conocidos es el de llamado potencial de Morse que analizaremos en la siguiente sección.

#### Curva de morse

La energía potencial puede aproximarse en términos de la función de Morse

$$U(r) - U(r_e) = D_e \cdot (1 - e^{-a(r-r_e)})^2 \quad \text{Ec. 6.17}$$

En esta función, D<sub>e</sub> es la energía de disociación espectroscópica, r<sub>e</sub> es la distancia de equilibrio, a es una constante que caracteriza a cada molécula y que determina la curvatura de la función. Esta ecuación plantea una dependencia exponencial para la contribución repulsiva en la energía potencial. Además, cuando  $r \rightarrow \infty$ , U(r)=0 y se obtiene que U(r<sub>e</sub>)=-D<sub>e</sub>. Por lo tanto, la energía de disociación espectroscópica D<sub>e</sub> se toma desde el mínimo de la curva de energía potencial y es la energía que hay que entregarle a la molécula para disociarla en sus átomos constitutivos. En la siguiente figura se muestran potenciales de Morse para las moléculas de H<sub>2</sub> y de HBr. Los parámetros de empleados se indican en la tabla a la derecha de la gráfica.

Para desplazamientos pequeños, se puede desarrollar en serie y mostrar que

$$U(r) - U(r_e) = D_e \cdot a^2 \cdot (r - r_e)^2 \quad \text{Ec. 6.18}$$

Esta ecuación recuerda a la expresión de ley de Hooke,  $\frac{1}{2} k_H \cdot (r - r_e)^2$  si se identifica

$$k_H = 2 \cdot D_e \cdot a^2 \quad \text{Ec. 6.20}$$

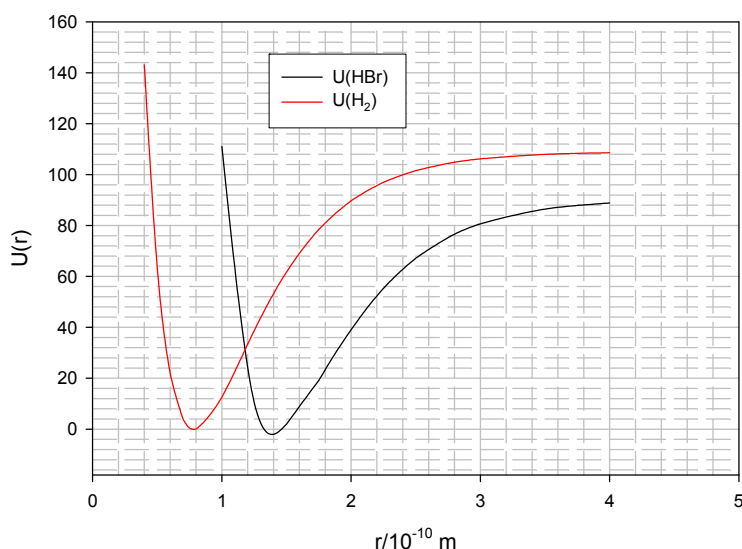
En el movimiento armónico, la frecuencia de oscilación está dada por  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_H}{\mu}}$

Si se reemplaza la expresión para  $kH$  en términos de los parámetros del potencial de Morse, se obtiene:

$$v_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2D_e a^2}{\mu}} \Rightarrow v_e = \frac{a}{\pi} \sqrt{\frac{D_e}{2\mu}} \quad \text{Ec. 6.21}$$

En esta ecuación, la frecuencia se ha identificado con el valor correspondiente a la distancia internuclear de equilibrio (donde la aproximación armónica es aceptable).

Función de Morse para la molécula de HBr



Parámetros empleados y obtenidos a partir de la función de Morse

Molécula	H <sub>2</sub>	HBr(g)
D <sub>e</sub> /kcal.mol <sup>-1</sup>	109	90,5
10 <sup>10</sup> r <sub>e</sub> /m	0,749	1,414
10 <sup>-10</sup> a/m <sup>-1</sup>	1,963	1,814
10 <sup>-13</sup> v <sub>e</sub> /s <sup>-1</sup>	13,24	7,941
x <sub>e</sub>		0,02078
½hv <sub>e</sub> /kcal.mol <sup>-1</sup>		3,760

**Fig. 6.10:** Comparación de las curvas de energía potencial de Morse para la molécula de hidrógeno y del HBr. Se toma como cero la posición del mínimo en forma arbitraria.

Si el potencial de Morse se introduce en la ecuación de Schrödinger y se resuelve, se obtiene una expresión aplicable al oscilador anarmónico que permite describir las energías de los estados vibracionales en moléculas diatómicas

$$\varepsilon_v = h.v_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{(h.v_e)^2}{4D_e} \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad \text{con } v = 0, 1, 2... \quad \text{Ec. 6.22}$$

El término  $\frac{(h.v_e)^2}{4D_e} \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$  e introduciendo  $x_e = \frac{h.v_e}{4D_e}$  se obtiene  $x_e \cdot h.v_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$

El mismo corrige el comportamiento no armónico del movimiento contiene un nuevo parámetro que se conoce como constante de anarmonicidad  $x_e$ .

Además, como puede apreciarse en los diagramas previos, la energía de disociación espectroscópica ( $D_e$ ) está relacionada con la energía de disociación térmica ( $D_0$ ) por la expresión sencilla

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2} h.v_e \quad \text{Ec. 6.23}$$

Además, aunque desde el punto de vista de las reglas de selección no sería posibles observar transiciones de  $v=0$  a  $v>1$ , esto no se cumple en el oscilador anarmónico. Así, se observan transiciones  $0 \rightarrow 2$ , y aún con cambios en el número cuántico superior. Estas transiciones se llaman sobretonos. Pero como las reglas de selección son indicadores de la probabilidad de la transición, estos sobretonos tienen una intensidad mucho menor que la correspondiente a la transición  $0 \rightarrow 1$ .

En la transición desde  $v=0$  a  $v=1$ , la frecuencia ( $\nu_0$ ) asociada debe cumplir la condición de Bohr,

$$h\nu_0 = \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \left[ h.v_e \left(\frac{3}{2}\right) - h.v_e x_e \left(\frac{3}{2}\right)^2 \right] - \left[ h.v_e \left(\frac{1}{2}\right) - h.v_e x_e \left(\frac{1}{2}\right)^2 \right] = [h.v_e - 2h.v_e x_e] \quad \text{Ec. 6.24}$$

Luego,  $h\nu_0 = h.v_e - 2h.v_e x_e$

Para el primer sobretono,  $0 \rightarrow 2$ , se puede demostrar rápidamente que la frecuencia  $\nu_1$ ,

$$\nu_1 = 2\nu_e - 6\nu_e x_e \quad \text{Ec. 6.25}$$

El estudio del espectro de IR en un amplio intervalo de frecuencias como para determinar la posición de la banda fundamental y al menos de su primer sobretono permite acceder al conocimiento de los parámetros del modelo, a saber  $\nu_e$ ,  $x_e$ ,  $D_e$  y  $D_0$ .

En la siguiente Figura se puede observar el primer sobretono medido para el CO.

PRIMER SOBRETONO DEL ESPECTRO IR DEL CO

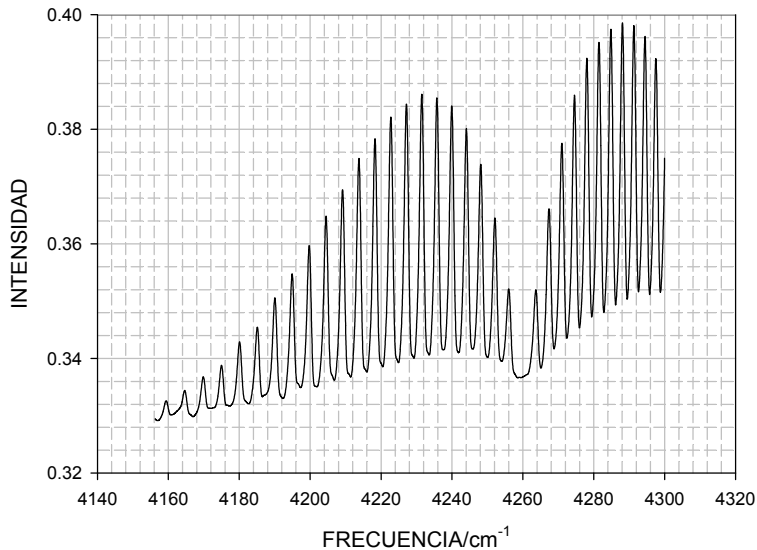


Fig. 6.11: Primer sobretono en la molécula de CO. La evaluación de la transición  $v=0 \rightarrow v'=2$  permite determinar la constante de anarmonicidad y con este valor conocer la energía de disociación espectroscópica a partir de la ecuación

$$x_e = \frac{h\nu_e}{4D_e}$$

Se puede observar que la frecuencia del primer sobretono es del orden del doble de la observada en el fundamental visto anteriormente.

Un análisis más detallado de los espectros de IR de las moléculas diatómicas muestran diferencias en el comportamiento del espaciamiento de las ramas P (que tiende a crecer a medida que los estados rotacionales poseen números cuánticos elevados) y R (que tiende a disminuir cuando  $J$  se hace más grande. En el espectro de  $H^{35}Cl$  que se muestra previamente se puede observar este tipo de comportamiento.

Además, en los tránsitos rotovibracionales, la distancia de equilibrio cambia con el estado vibracional, de manera que existe una familia de valores de momentos de inercia, uno por cada nivel vibracional y por lo tanto valores distintos de la constante rotacional por nivel, esto es  $B_0, B_1, B_2, B_3, \dots, B_v, \dots (v=0, 1, 2 \dots)$

La teoría muestra que

$$B_v = B_e - \alpha_e \cdot (v + 1/2) \quad \text{Ec. 6.26}$$

Donde  $\alpha_e$  es una constante positiva y  $B_e$  es el valor de la constante rotacional a la distancia de equilibrio  $r_e$ . Estas magnitudes pueden evaluarse a partir del conocimiento de las constantes rotacionales medidas en los espectros rotacionales tanto en el fundamental como en el primer sobretono.

Admitiendo en una primera aproximación que en cada estado vibracional la energía de rotación corresponde a un rotor rígido con su correspondiente constante rotacional, se tendrá

$$\epsilon_{v,J} = \left[ h\nu_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \frac{(h\nu_e)^2}{4D_e} \cdot \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + J(J+1) \cdot B_v \quad \text{con} \quad B_v = \frac{h^2}{8\pi^2 I_v} \quad e \quad I_v = \mu r_v^2 \quad \text{Ec. 6.27}$$

Para el tránsito  $v=0 \rightarrow v=1$ , y considerando el análisis sobre la contribución vibracional,

$$h\nu = h\nu_0 + [J'(J'+1)B_1 - J(J+1)B_0] \quad \text{Ec. 6.28}$$

Para el tránsito  $v=0 \rightarrow v=2$ ,

$$h\nu = h\nu_1 + [J'(J'+1)B_2 - J(J+1)B_0] \quad \text{Ec. 6.29}$$

En estas ecuaciones, 0 y 1 significan el tránsito fundamental y el primer sobretono respectivamente.

Consideraremos ahora los cambios en la energía rotacional

$$[J'(J'+1)B_v - J(J+1)B_0] \quad \text{con} \quad v > 0 \quad \text{Ec. 6.30}$$

a.- El valor de J se incrementa en una unidad,  $\Delta J=+1$ :

$$(J+1)(J+1+1)B_v - J(J+1)B_0 = (J+1)(J+1)B_v + (J+1)B_v - J(J+1)B_0 = (J+1)[(J+1)B_v + B_v - JB_0]$$

Sumando y restando B0, y reordenando términos

$$(J+1)[(J+1)B_v + B_v - JB_0 + B_0 - B_0] = (J+1)[(J+1)(B_v - B_0) + (B_v - B_0)]$$

Luego, se obtiene la expresión deseada

$$(J+1)[(J+1)(B_v - B_0) + (B_v + B_0)] = (B_v + B_0)(J+1) + (B_v - B_0)(J+1)^2 \quad \text{Ec. 6.31}$$

Esta expresión es general en el marco de la aproximación de rotor rígido.

Para el tránsito  $v=0 \rightarrow v'=1$  y  $\Delta J=+1$  (rama R)

$$h\nu = h\nu_0 + (B_1 + B_0)(J+1) + (B_1 - B_0)(J+1)^2 \quad \text{Ec. 6.32}$$

Para el tránsito  $v=0 \rightarrow v'=2$

$$h\nu = h\nu_1 + (B_2 + B_0)(J+1) + (B_2 - B_0)(J+1)^2 \quad \text{Ec. 6.33}$$

b.- El valor de J disminuye en una unidad,  $\Delta J=-1$ :

Un análisis similar al previo, conduce a

Para el tránsito  $v=0 \rightarrow v'=1$  y  $\Delta J=-1$  (rama P)

$$h\nu = h\nu_0 - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J \quad \text{Ec. 6.34}$$

Para el tránsito  $v=0 \rightarrow v'=2$

$$h\nu = h\nu_1 - (B_2 + B_0)J + (B_2 - B_0)J \quad \text{Ec. 6.35}$$

c.- Finalmente, para la rama Q, en caso de estar presente,  $\Delta J= 0$

Para el tránsito  $v=0 \rightarrow v=1$ ,

$$h\nu = h\nu_0 + J(J+1)(B_1 - B_0) \quad \text{Ec. 6.36}$$

Para el tránsito  $v=0 \rightarrow v=2$ ,

$$h\nu = h\nu_1 + J(J+1)(B_2 - B_0) \quad \text{Ec. 6.37}$$

Si se considera que el rotor no es rígido, las ecuaciones deben reescribirse introduciendo la constante de distorsión centrífuga  $D_v$  para cada nivel. Así,

$$\varepsilon_{v,J} = \left[ h\nu_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \frac{(h\nu_e)^2}{4D_e} \cdot \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + J(J+1)B_v + J^2(J+1)^2 D_v \quad \text{Ec. 6.38}$$

Las expresiones finales serán las siguientes en el caso del tránsito  $v=0 \rightarrow v'=1$

Rama R,  $\Delta J=+1$ ,

$$h\nu = h\nu_0 + (B_1 + B_0)(J+1) + (B_1 - B_0 + D_1 - D_0)(J+1)^2 + 2(D_1 + D_0)(J+1)^3 + (D_1 - D_0)(J+1)^4 \quad \text{Ec. 6.39}$$

Rama P,  $\Delta J=-1$

$$h\nu = h\nu_0 - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0 + D_1 - D_0)J^2 - 2(D_1 + D_0)J^3 + (D_1 - D_0)(J+1)^4 \quad \text{Ec. 6.40}$$

Estas ecuaciones tienen la misma estructura matemática que puede escribirse de la siguiente forma general

$$h\nu = h\nu_0 + (B_1 + B_0)M + (B_1 - B_0 + D_1 - D_0)M^2 + 2(D_1 + D_0)M^3 + (D_1 - D_0)M^4 \quad \text{Ec. 6.41}$$

Los valores de M son los siguientes:

Para la rama R,  $M=J+1= 1, 2, 3, \dots$  con J tomando valores 0, 1, 2...

Para la rama P,  $M= - J = -1, -2, -3, \dots$  con J tomando valores iguales 1, 2, 3,...

Si las constantes de distorsión centrífugas  $D_v \sim D_0$ , las ecuaciones previas se simplifican

$$h\nu = h\nu_0 + (B_1 + B_0)M + (B_1 - B_0)M^2 + 2(D_1 + D_0)M^3 \quad \text{Ec. 6.42}$$

**Problema 6.4:**

Las transiciones correspondientes a  $v=0 \rightarrow v'=1$  y  $v=0 \rightarrow v'=2$  (primer sobretono) en el espectro de H35Cl pueden representarse mediante las fórmulas empíricas

$$v/c = 2885.88 + 20.562.M - 0.3030.M^2 - 0.0020.M^3 \quad (\text{cm}^{-1})$$

$$v/c = 5667.96 + 20.291.M - 0.6028.M^2 - 0.0025.M^3 \quad (\text{cm}^{-1})$$

A partir de la relación teórica, calcular

- (1)  $v_e$ , la constante de anarmonicidad  $x_e$ , las constantes rotacionales en cada estado vibracional,  $B_e$ ,  $\alpha_e$  y estime las constantes de distorsión centrífugas. (2) las energías de disociación térmica y espectroscópica. (3) las distancias internucleares para los estados vibracionales involucrados en estas transiciones.

Conocemos que

$$v=0 \rightarrow v'=1 \quad h\nu = h\nu_0 + (B_1 + B_0)M + (B_1 - B_0)M^2 + 2(D_1 + D_0)M^3$$

Por comparación entre esta expresión y la experimental conduce a los siguientes resultados

$$\bar{\nu}_0 = \bar{\nu}_e - 2\bar{\nu}_e x_e = 2885,88 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{B}_1 + \bar{B}_0 = 20,562 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \bar{B}_1 - \bar{B}_0 = -0,3030 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \bar{D}_1 + \bar{D}_0 = -0,0020 \text{ cm}^{-1}$$

$$v=0 \rightarrow v'=2 \quad h\nu = h\nu_1 + (B_2 + B_0)M + (B_2 - B_0)M^2 + 2(D_2 + D_0)M^3 \quad . \text{ Luego comparando,}$$

$$\bar{\nu}_1 = 2\bar{\nu}_e - 6\bar{\nu}_e x_e = 5667,96 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{B}_2 + \bar{B}_0 = 20,291 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \bar{B}_2 - \bar{B}_0 = -0,6028 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \bar{D}_1 + \bar{D}_0 = -0,0025 \text{ cm}^{-1}$$

De la inspección de las expresiones empíricas y de las relaciones previas, se obtienen los valores que se listan a continuación:

ve/cm-1	xe	B0/cm-1	B1/cm-1	B2/cm-1
2998,7	0,01735	10,4397*	10,1295	9,8441

\* Este valor es promedio de los valores obtenidos del fundamental (10,4325 cm-1) y del primer sobretono (10.4469 cm-1).

El valor de la constante de distorsión centrífuga es aproximadamente  $D = -0,001125 \text{ cm}^{-1}$ .

La regresión lineal entre  $B_v$  y  $v$ , con este grupo de valores conduce a la siguiente expresión

$$B_v / \text{cm}^{-1} = 10,5845 - 0,2978 \cdot (v + 1/2) \quad r = 0,9997$$

Las energías de disociación espectroscópica y térmica valen son

$$4 \cdot D_e x_e = h\nu_e \quad ; \quad D_e = 517,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad D_0 = D_e - 1/2 h\nu_e = 499,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Problema 6.5:** Un procedimiento alternativo para estimar  $B_0$  y  $B_1$ , consiste en seleccionar un par de líneas cuya separación dependa de la constante rotacional de el estado fundamental ( $B_0$ ) y un segundo par de líneas cuya separación dependa de la constante rotacional de el estado excitado ( $B_1$ ). Algunas combinaciones son:

$$R(J - 1) - P(J + 1) = 2B_0(2J + 1)$$

$$R_J - P_J = 2B_1(2J + 1)$$

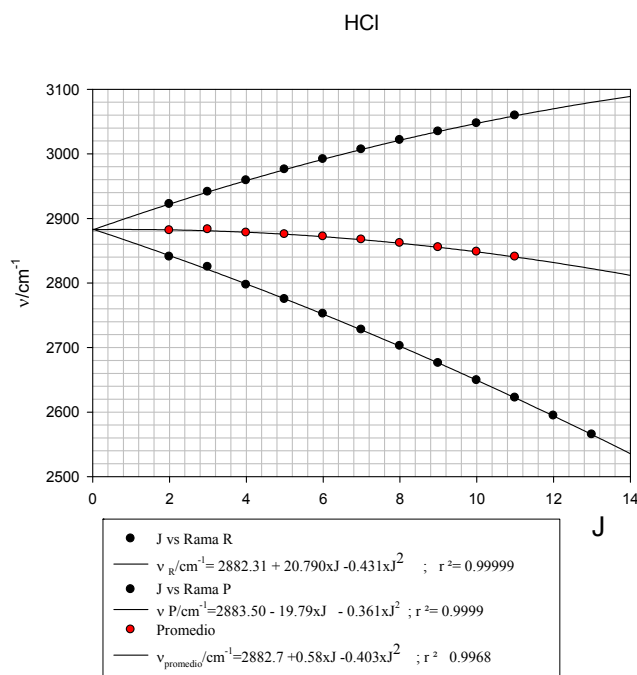
Este procedimiento no aporta información sobre la constante de distorsión centrífuga y sólo se obtiene la energía del tránsito  $0 \rightarrow 1$ .

Un grupo de estudiantes determinó las transiciones del espectro de IR del H35Cl. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 6.6

**Tabla 6.6:** Transiciones evaluadas en un experimento de laboratorio de IR realizado por estudiantes

J	RAMA R	J	RAMA P	J	PROMEDIO
2	2922	1	2840.5263	2	2881.2632
3	2940.9474	2	2824.7368	3	2882.8421
4	2958.6316	3	2796.9474	4	2877.7895
5	2975.6842	4	2774.8421	5	2875.2632
6	2991.4737	5	2752.1053	6	2871.7895
7	3006.6316	6	2727.4737	7	2867.0526
8	3021.1579	7	2702.2105	8	2861.6842
9	3034.4211	8	2675.6842	9	2855.0526
10	3047.0526	9	2649.1579	10	2848.1053
11	3059.0526	10	2622	11	2840.5263
		11	2594.2105		
		12	2565.1579		

Con esta información es posible evaluar las constantes rotacionales por este procedimiento B0 y B1. El análisis no lineal de la información experimental se muestra en la Fig. 6.12,



**Fig. 6.12:** Análisis del comportamiento de las ramas P y Q con el número cuántico rotacional J para el tránsito  $v=0 \rightarrow v=1$  en el H35Cl.

## Toma de espectros de IR

Todo espectrómetro consta de tres partes fundamentales: fuente de radiación, sistema de monocromatización y sistema de detección.

### (1) Fuentes de radiación IR:

Las fuentes de Nernst Glower son de uso en equipos de esta tipo. Esta es una barra constituida principalmente por óxidos de tierras raras como Zirconio, Ytrio y Torio.

La fuente Globar es una barra de carburo de silicio con sus extremos recubiertos con un depósito de plata para asegurar el mejor contacto eléctrico. Esta fuente operando a 50 Volts y 4 a 5 Amp., alcanza una temperatura de 1200°C.

### (2) Sistema de monocromatización.

Los espectrofotómetros más modernos emplean redes de difracción como monocromador, y su función es suministrar radiación monocromática a partir de un haz compuesto por varias longitudes de onda. En esencia, una red de difracción está constituida por un número muy grande de estrías equiespaciadas, las cuales difractan luz por el fenómeno de interferencia.

### (3) Detectores de radiación IR

Los detectores IR pueden ser divididos en dos grandes grupos: los llamados selectivos y los no selectivos.

El más importante de los detectores selectivos es la celda fotoconductiva, que es de respuesta rápida y presenta alta sensibilidad. Su funcionamiento está basado en el uso de materiales como Selenio, Sulfuro talioso, etc, que muestran cambios en la conductividad cuando son afectados por la radiación IR.

Entre los detectores no selectivos, más utilizados en espectroscopía IR, se pueden mencionar la termocupla. Estas se fabrican por evaporación de metales como bismuto, antimonio y algunas aleaciones semiconductoras en forma de película delgada, sobre ciertos materiales soporte como nitrato de celulosa. La termocupla opera en una cámara evacuada con ventanas de NaCl o KBr. Este detector mide la energía de la radiación convirtiendo en calor toda la energía de la luz incidente sobre su receptor. El calor liberado eleva la temperatura del receptor, esto origina una fuerza electromotriz de naturaleza térmica relativa a una unión similar que es mantenida en oscuridad, es decir fuera del efecto de la radiación incidente. La desviación de un galvanómetro sensible o de un microvoltímetro de alta impedancia, es usada para medir la energía de la radiación. La superficie del receptor es recubierta con negro de platino u otro negro óptico que actúa como material termoconductor, de modo que la radiación de cualquier frecuencia puede ser absorbida efectivamente y detectada.

#### **(4) Acondicionamiento de la muestra**

La muestra se coloca en una celda que es básicamente un recipiente desarmable que tiene dos caras perfectamente planas, llamadas ventanas, que deben ser transparentes a la radiación IR. Esto excluye el uso de vidrio en estos dispositivos.

#### **(5) Ventanas**

Son monocristales de sustancias transparentes a la radiación IR, en general haluros alcalinos.

#### **(6) Tipos de celdas**

El tipo de celda usada depende del tipo de muestra a analizar: Por ejemplo para gases el tipo más simple consiste de un tubo de vidrio, cuyos extremos están esmerilados y en ellos van colocadas las ventanas. En la parte media tienen una salida con llave, por medio de la cual se carga la celda. La concentración de la muestra se gradúa variando la presión del gas.

En el caso de sólidos o bien se lo suspende en un líquido y se coloca entre dos ventanas como si fuera un líquido puro o se utiliza la técnica de las pastillas. En este caso la sustancia cuyo espectro IR quiere determinarse, se mezcla con KBr y la mezcla se comprime en un pastillero a presión adecuada, haciendo vacío dentro del pastillero. De esta forma se logra un disco o pastilla perfectamente transparente.

#### **Equipos de FT-IR: Interferómetro de Michelson y Transformada de Fourier**

Este tipo de equipo se caracteriza por ofrecer una mejor resolución y obtener una mayor sensibilidad en las medidas. A diferencia de los equipos que se basan en la dispersión de la radiación, en este tipo de instrumento se analizan todas las frecuencias simultáneamente. El funcionamiento se sustenta en el empleo del interferómetro desarrollado por Albert Michelson en 1887. Un haz de radiación coherente experimenta en este instrumento. El haz incide sobre un divisor, previa colimación, donde se divide en dos. Cada haz es reflejado en espejos colocados en su trayectoria. Uno de los espejos, móvil, se coloca frente al haz y el otro perpendicular es fijo. La señal que llega al detector varía en el tiempo como resultado del movimiento del segundo espejo, en consecuencia, la luz recorre una distancia variable. Este desfase entre los dos haces cambia en el tiempo. En esta situación se recurre a aplicar de la transformada de Fourier a la señal, cuya intensidad varía como función del tiempo. La técnica permite generar el espectro (intensidad) en función de la frecuencia). Las medidas se llevan a cabo en presencia y ausencia de la muestra (blanco). Las señales se combinadas para obtener el espectro de absorción. Un espectrómetro FT-IR posee una relación de señal/ruido mucho más alta que uno dispersivo, en el que sólo una pequeña porción de radiación llega al detector en cada instante.

## **Espectros electrónicos. Bandas de convergencia. Evaluación de la energía de disociación**

La magnitud de la energía en los estados electrónicos de una molécula es del orden del electrón-voltio y por lo tanto los fotones absorbidos o emitidos corresponden a la región visible o ultra violeta (UV-vis) del espectro electromagnético.

Si se estudia el espectro electrónico de una sustancia en estado gaseoso se observará además una estructura vibracional y rotacional. En el caso de realizar la toma de espectros en fase líquida o sólida, en general se observará sistemas de bandas, normalmente sin estructura rotovibracional.

Los espectros electrónicos tienen un gran valor práctico debido a que los compuestos que poseen los mismos grupos característicos presentan espectros análogos tanto si se encuentran en estado líquido como si están disueltos en un disolvente dado.

La redistribución electrónica cuando una molécula cambia su estado electrónico también determina variaciones en el momento dipolar, por lo que moléculas cuya estructura rotacional y/o vibracional no pueden estudiarse en las regiones de las microondas e IR, pueden ser observarse en los tránsitos electrónicos.

El análisis de los cambios puede realizarse en el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer. Además, las energías potenciales que surge de resolver la ecuación de Schrödinger en el marco de esta aproximación son diferentes para cada estado electrónico, y por lo tanto los operadores de Hamilton para describir los movimientos rotovibracionales son diferentes en cada uno de esos estados. En consecuencia, las reglas de selección que surgen para la descripción de los movimientos vibracionales dentro del mismo estado electrónico, esto es  $\Delta v = +1$  en absorción, y con menores probabilidades los tránsitos con  $\Delta v = +2, 3, \dots$ , (sobretonos), no son ya válidas.

Por lo tanto a partir de  $v=0$  en el estado electrónico fundamental son posibles todos los tránsitos a  $v'=0, 1, 2, 3, \dots$ , en el estado electrónico excitado. La intensidad de las transiciones depende ahora del valor de la



integral de superposición de la función de onda que describe la vibración en el estado de partida y la función de onda que describe este tipo de movimiento en el estado excitado.

En general, toda función de onda asociada con un movimiento es ortogonal a otra distinta si ellas se obtienen a partir del mismo operador de Hamilton. Esta no es la situación en las transiciones vibracionales entre distintos estados electrónicos, porque el operador energía potencial en el operador de Hamilton es distinto en cada uno de ellos.

Los conjuntos de funciones de onda que se obtengan en cada estado electrónico para describir el movimiento de vibración ya no son ortogonales.

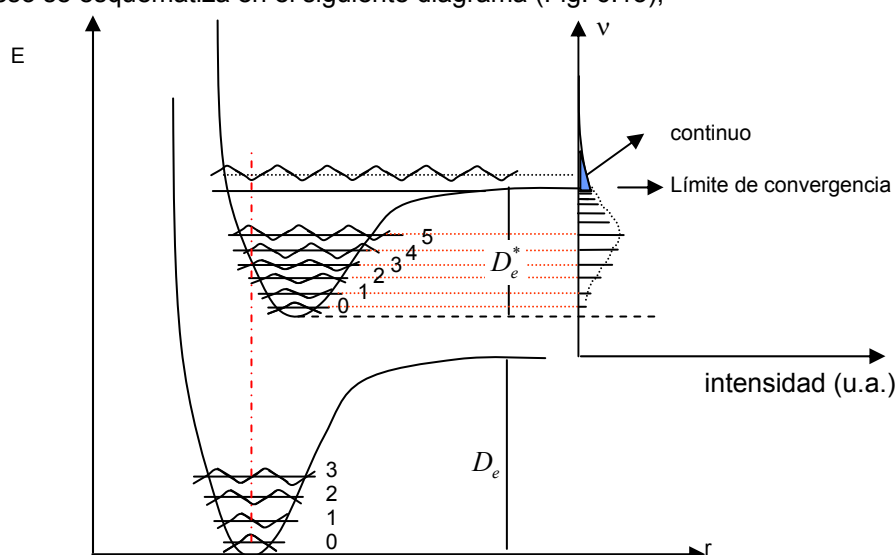
Esta es la razón fundamental por la cual todos los tránsitos vibracionales están permitidos.

## Principio de Franck-Condon

La excitación electrónica ocurre en una escala de tiempo del orden del femtosegundo (10-15 s), que es menor que la asociada con el movimiento de los núcleos (decenas o centenas del femtosegundo de 10-13 a 10-14 s).

Por lo tanto, cuando un electrón experimenta un cambio en su energía electrónica, lo hace en una escala de tiempo en la que los núcleos prácticamente no modificaron su configuración.

Se dice que la transición electrónica es "vertical", y ocurre sin cambio en la distribución espacial de los núcleos. La energía cinética de los electrones en la transición no cambian pero si lo hace su energía potencial. Este proceso se esquematiza en el siguiente diagrama (Fig. 6.13),

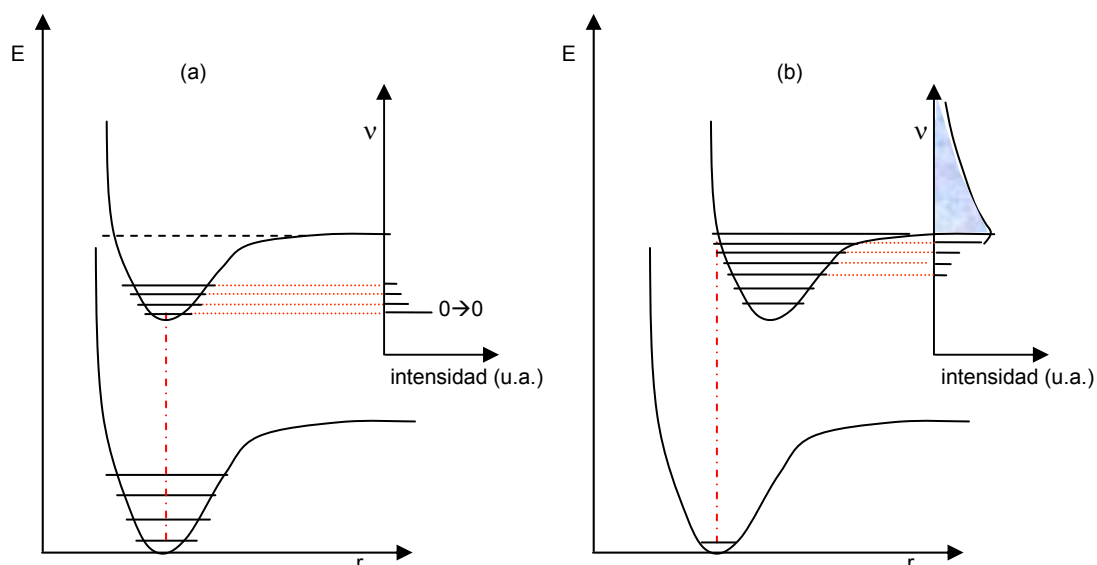


**Fig. 6.13:** Curvas de energías potenciales para un estado fundamental y un estado electrónico excitado. A la derecha se observa un esquema de la distribución de intensidades esperadas para el espectro de absorción en el marco del principio de Franck-Condon (transiciones verticales) e intensidad en términos de la superposición de las funciones de onda vibracionales entre los estados involucrados. Las transiciones por encima del límite de convergencia conducen a la disociación de la molécula observándose un continuo.

Como veremos más adelante, una vez que la molécula alcanza el estado excitado, se producen cambios internos que conducen a un cambio de la distancia entre los núcleos en el estado excitado (procesos de relajación), reordenamientos electrónicos en estado excitado y finalmente pueden desexcitarse por emisión de radiación, interacción con otras moléculas induciendo cambios físicos y/o químicos, o por acoplamiento con el medio generando otro tipo de procesos que pueden estudiarse experimentalmente.

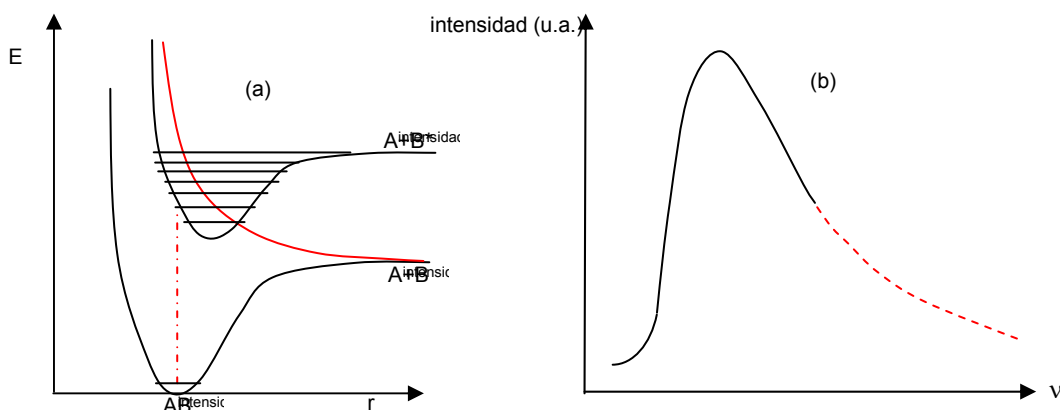
Si la configuración nuclear del estado excitado coincide con la del estado fundamental, la transición más intensa es la correspondiente a la absorción de energía desde  $v=0 \rightarrow v'=0$ , ya que la función de onda vibracional entre estos dos estados es máxima. El decaimiento en la intensidad de las transiciones decrece como consecuencia de la disminución de la superposición entre el estado vibracional de partida (fundamental) y la del estado vibracional de llegada (excitado).

Por el contrario, si la configuración nuclear en el estado excitado está desplazado (normalmente hacia la derecha) del de partida como se muestra en la Fig. 6.13 el máximo se observa en un tránsito  $v=0 \rightarrow v'>0$ . La función de onda vibracional en los niveles superiores, siempre es máxima en los extremos de la curva de energía potencial clásica (menor energía cinética versus potencial en el sentido clásico). Luego la intensidad de la transición corresponderá al tránsito vertical desde  $v=0$  hasta el nivel vibracional  $v'$  donde la superposición de las funciones de onda de partida y de llegada sea máxima, tal como se esquematiza en este diagrama simplificado,



**Fig. 6.14:** Transiciones más probables para las situaciones donde la distancia de equilibrio en el estado excitado es (a) prácticamente la misma que la del estado fundamental, conduciendo a que la transición  $0 \rightarrow 0$  sea la más intensa, (b) el corrimiento es suficiente para que la transición conduzca a observar un espectro donde la molécula se disocia.

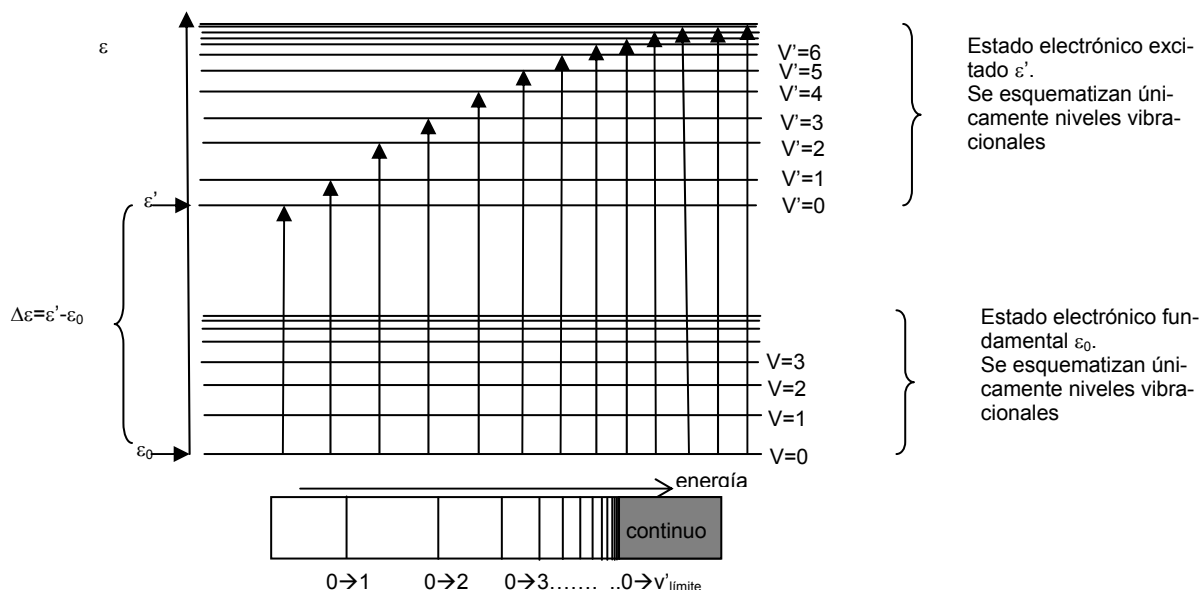
Existen situaciones donde dos estados de mayor energía de la molécula, uno ligante y otro antiligante se cruzan, tal como se esquematiza en la siguiente figura que corresponde a una molécula AB. La disociación térmica de AB conduce a la formación de dos átomos en su estado fundamental. Sin embargo, si la disociación ocurre por absorción de luz uno de los átomos mantiene su estado fundamental (digamos A) y el otro queda en el estado excitado (digamos B\*). Lo mismo ocurre si se tratase de una molécula diatómica homonuclear ( $A_2$ ). En la Fig. 6.15 se muestra la situación de una molécula AB. En distintos casos, la absorción de luz puede ir acompañada de predisiociación, de manera que en el espectro se observa a partir de una cierta frecuencia un continuo, tal como se observa en Fig. 6.15. En este caso, un estado antiligante se cruza con un estado excitado ligante incrementándose la probabilidad de una transferencia de un estado rotovibracional de la molécula  $AB^*$  a un estado ligante, conduciendo a la predisiociación de la molécula con emisión continua de luz. Esta emisión se observa particularmente en las lámparas de hidrógeno, permitiendo emplearlas como fuente de luz en equipos UV-vis.



**Fig. 6.16:** (a) Transiciones que conducen a la predisiociación de una molécula AB. La curva en rojo corresponde al estado antiligante que cruza a un estado excitado. (b) Espectro de absorción con predisiociación.

### Análisis de los cambios electrónicos en una molécula diatómica. Energía de disociación a partir de datos espectroscópicos

En el siguiente esquema se muestra cualitativamente que comportamiento podrían tener las líneas que se observen en una excitación de esta naturaleza, y como es la posición relativa de las transiciones vibracionales entre estos estados en una molécula diatómica.



**Fig. 6.17:** Transiciones vibracionales entre estados electrónicos. Obsérvese que en estos tránsitos desde el estado  $v=0$  en el estado fundamental, la molécula puede excitarse a cualquier estado vibracional en el estado electrónico superior más allá de las intensidades de las mismas tal como se esquematizó en las Fig. 6.14a y 6.14b.

Existe en cada estado un nivel vibracional por encima del cuál la molécula se disocia. El esquema previo muestra esta serie de tránsitos, en el que el espaciamiento se reduce, hasta que al alcanzar el valor del número cuántico  $v_{límite}$  en el estado excitado. Toda absorción de energía mayor que  $h\nu_{v=0 \rightarrow v_{límite}} = h\nu_{conv}$  conduce a la disociación de la molécula, dando lugar a un continuo en el espectro electrónico.

Este valor definirá el límite de convergencia en una transición electrónica entre el estado electrónico fundamental y el excitado. Este análisis presupone que no hay otros procesos presentes (como pre-disociación).

A diferencia de lo que ocurre cuando una molécula diatómica se calienta, la misma se disocia en átomos en su estado fundamental. Los procesos de excitación térmica no tiene ninguna restricción y las transiciones vibracionales pueden ser cualesquiera a diferencia de la excitación por radiación de la región IR del espectro.

Pero cuando absorbe luz y se excita electrónicamente, experimenta un cambios en su estado electrónico y la molécula puede disociarse en un átomo en su estado fundamental (A) y el otro en un estado excitado (A\*). Los posibles cambios energéticos asociados a estas transiciones se esquematizan en la Fig. 6.18,

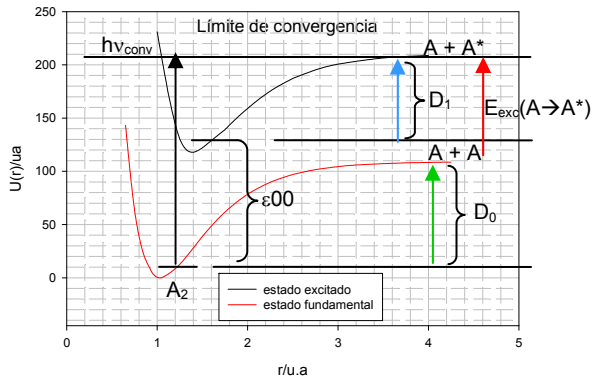
En este diagrama,  $D_0$  y  $D_1^*$  indican las energías de disociación térmicas en el estado fundamental y en el estado excitado.  $E_{exc}(A \rightarrow A^*)$  es la energía para llevar al átomo desde su estado fundamental hasta el estado excitado A\* que alcanza en este proceso;  $h\nu_{conv}$  es la energía requerida para alcanzar el  $v_{límite}$  en el estado excitado. Finalmente,  $\epsilon_{00}$  es la diferencia de energía entre  $v=0$  en el estado fundamental y  $v'=0$  en el estado excitado. Estos valores están relacionados de manera sencilla por la siguiente expresión:

$$h\nu_{conv} = D_0 + E_{exc} = D_1^* + \epsilon_{00} \quad \text{Ec. 6.43}$$

En la transición electrónica, el cambio de energía (dejando de lado los cambios rotacionales) es

$$\Delta\epsilon = h\nu = \Delta\epsilon_{electrónico} + \Delta\epsilon_{vibracional} = (\epsilon' - \epsilon_0) + \left[ h\nu_e' \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \frac{(h\nu_e')^2}{4D_e'} \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[ h\nu_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \frac{(h\nu_e)^2}{4D_e} \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad \text{Ec. 6.44}$$

Si se evalúan las frecuencias correspondientes a las transiciones desde  $v=0 \rightarrow v'$ , esto es  $v_0 \rightarrow 0$ ;  $v_0 \rightarrow 1$ ,  $v_0 \rightarrow 2$ ; ..., y se restan valores consecutivos, se obtendrán las diferencias de energías vibracionales en el estado excitado.



**Fig. 6.18:** Relaciones energéticas entre las transiciones electrónicas en una molécula diatómica A2. El análisis de estas transiciones permite determinar energías de disociación en estado fundamental y electrónico empleando la Ec. 6.43

Si se parte del estado  $v=0$ , entonces la ecuación las transiciones posibles de ser observadas son

$$\Delta \varepsilon_{elect,0 \rightarrow v'} = h\nu = \Delta \varepsilon_{electrónico} + \Delta \varepsilon_{vibracional} = (\varepsilon' - \varepsilon_0) + \left[ h\nu_e' \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \frac{(h\nu_e')^2}{4D_e'} \cdot \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[ \frac{1}{2} h\nu_e - \frac{1}{4} \frac{(h\nu_e)^2}{4D_e} \right]$$

Al restar las transiciones consecutivas  $\Delta \varepsilon_{elect,0 \rightarrow v'} - \Delta \varepsilon_{elect,0 \rightarrow v'+1}$  se obtienen las diferencias entre niveles vibracionales en el estado excitado, que quedan expresadas de la siguiente manera.

$$\Delta \varepsilon_{v' \rightarrow v'+1} = h\nu_e' - 2 \frac{(h\nu_e')^2}{4D_e'} \cdot (v'+1) \quad \text{Ec. 6.45}$$

A partir de la Ec. 6.45 puede deducirse el número cuántico  $v'$  correspondiente al límite de convergencia en el estado excitado. Esta condición se cumple cuando  $h\nu_{v' \rightarrow v'+1} = 0$ . Este número cuántico vibracional es el valor límite por encima del cual la molécula se disocia en sus átomos, uno de ellos en un estado electrónico excitado respecto del otro.

Llamando  $v'_{lim}$  a este número vibracional, debe verificarse que  $v'_e - 2 \cdot x_e \cdot v'_e \cdot (v'_{lim} + 1) = 0$ . En este análisis se ha considerado una expresión sencilla para el oscilador anarmónico. Luego, la constante de anarmonicidad se calcula como

$$x_e' = \frac{1}{2(v'_{lim} + 1)} \quad \text{Ec. 6.46}$$

La diferencia de energía entre  $v=0$  y  $v'$  define la frecuencia de convergencia, de manera que se satisface

$$\varepsilon_{lim} - \varepsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu_e v'_{lim} = h\nu_{conv} \quad \text{Ec. 6.47}$$

A continuación se describe la aplicación de las ecuaciones previas en moléculas diatómicas.

### Problema 6.6:

Empleando la información que se suministra a continuación, evaluar la energía de disociación de la molécula de iodo

$v'$	$\varepsilon_{0 \rightarrow v'}/\text{cm}^{-1}$	$v'$	$\varepsilon_{0 \rightarrow v'}/\text{cm}^{-1}$	$v'$	$\varepsilon_{0 \rightarrow v'+1} - \varepsilon_{0 \rightarrow v'}/\text{cm}^{-1}$	$v'$	$\varepsilon_{0 \rightarrow v'+1} - \varepsilon_{0 \rightarrow v'}/\text{cm}^{-1}$
37	19087.61214	22	18083.18264	37	50.8712	22	81.3825
36	19036.74091	21	18001.80018	36	61.4088	21	83.8643
35	18975.33207	20	17917.93585	35	46.6930	20	86.2668
34	18928.63903	19	17831.66904	34	64.2738	19	101.1726
33	18864.36521	18	17730.49645	33	60.3035	18	90.7011
32	18804.06168	17	17639.79538	32	59.9192	17	95.9357
31	18744.14246	16	17543.85965	31	66.5182	16	97.9420
30	18677.62421	15	17445.91766	30	69.5111	15	90.8326
29	18608.11314	14	17355.08504	29	68.9956	14	98.8297
28	18539.11754	13	17256.25539	28	71.8969	13	100.6541
27	18467.22068	12	17155.6013	27	74.7248	12	96.5771
26	18392.49586	11	17059.02422	26	74.1225	11	98.3729
25	18318.37333	10	16960.65129	25	73.5275	10	105.7718
24	18244.84583	9	16854.87949	24	79.5416	9	101.6545
23	18165.30427	8	16753.225	23	82.1216	8	---

A partir del análisis de esta información, y empleando el criterio de Birge-Spencer, se evalúa el  $v'_{lim}$ , determinando la frecuencia de convergencia y la energía de disociación en el estado excitado y fundamental.

v'	$\epsilon_0 \rightarrow v'/\text{cm}^{-1}$	v'	$\epsilon_0 \rightarrow v'/\text{cm}^{-1}$	v'	$\epsilon_0 \rightarrow v'+1 - \epsilon_0 \rightarrow v'//\text{cm}^{-1}$	v'	$\epsilon_0 \rightarrow v'+1 - \epsilon_0 \rightarrow v'//\text{cm}^{-1}$
37	19087.61214	22	18083.18264	37	50.8712	22	81.3825
36	19036.74091	21	18001.80018	36	61.4088	21	83.8643
35	18975.33207	20	17917.93585	35	46.6930	20	86.2668
34	18928.63903	19	17831.66904	34	64.2738	19	101.1726
33	18864.36521	18	17730.49645	33	60.3035	18	90.7011
32	18804.06168	17	17639.79538	32	59.9192	17	95.9357
31	18744.14246	16	17543.85965	31	66.5182	16	97.9420
30	18677.62421	15	17445.91766	30	69.5111	15	90.8326
29	18608.11314	14	17355.08504	29	68.9956	14	98.8297
28	18539.11754	13	17256.25539	28	71.8969	13	100.6541
27	18467.22068	12	17155.6013	27	74.7248	12	96.5771
26	18392.49586	11	17059.02422	26	74.1225	11	98.3729
25	18318.37333	10	16960.65129	25	73.5275	10	105.7718
24	18244.84583	9	16854.87949	24	79.5416	9	101.6545
23	18165.30427	8	16753.225	23	82.1216	8	---

En primer lugar, los resultados previos de  $\text{cm}^{-1}$  se reescribirán en unidades de  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Para ello cada transición se debe multiplicar por el factor  $f = N_0 \cdot h \cdot c \cdot 10^{-7}$ , donde  $h$  y  $c$  se dan en el sistema cgs, y el factor  $10^{-7}$  es el factor de conversión de ergios a julios. Así,  $f = 11.97 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  ó  $0,01197 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Los resultados de esta operación se muestran en la siguiente Tabla. La asignación de las transiciones está reportada en la literatura.

v'	$\epsilon_0 \rightarrow v'/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	v'	$\epsilon_0 \rightarrow v'/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	v'	$\epsilon_0 \rightarrow v'+1 - \epsilon_0 \rightarrow v'//\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	v'	$\epsilon_0 \rightarrow v'+1 - \epsilon_0 \rightarrow v'//\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
37	228.4787	22	216.4557	37	0.6089	22	0.9741
36	227.8698	21	215.4815	36	0.7351	21	1.0039
35	227.1347	20	214.4777	35	0.5589	20	1.0326
34	226.5758	19	213.4451	34	0.7694	19	1.2110
33	225.8065	18	212.2340	33	0.7218	18	1.0857
32	225.0846	17	211.1484	32	0.7172	17	1.1484
31	224.3674	16	210.0000	31	0.7962	16	1.1724
30	223.5712	15	208.8276	30	0.8320	15	1.0873
29	222.7391	14	207.7404	29	0.8259	14	1.1830
28	221.9132	13	206.5574	28	0.8606	13	1.2048
27	221.0526	12	205.3525	27	0.8945	12	1.1560
26	220.1582	11	204.1965	26	0.8872	11	1.1775
25	219.2709	10	203.0190	25	0.8801	10	1.2661
24	218.3908	9	201.7529	24	0.9521	9	1.2168
23	217.4387	8	200.5361	23	0.9830	8	---

Para este análisis se considerará en primera aproximación la relación

$$\Delta\epsilon_{v' \rightarrow v'+1} = h \cdot v'_e - 2 \frac{(h \cdot v'_e)^2}{4D_e} \cdot (v'+1)$$

La ecuación teórica predice que esta diferencia debe ser una función lineal de  $v'+1$ . Sin embargo, el comportamiento no es lineal sino que presenta una curvatura a números cuánticos elevados.

La evaluación del límite se realiza representando  $\epsilon_0 \rightarrow v'+1 - \epsilon_0 \rightarrow v'$  versus  $v'+1$ , y extrapolando tal como se observa en las Fig. 6.19a y Fig. 6.19b,

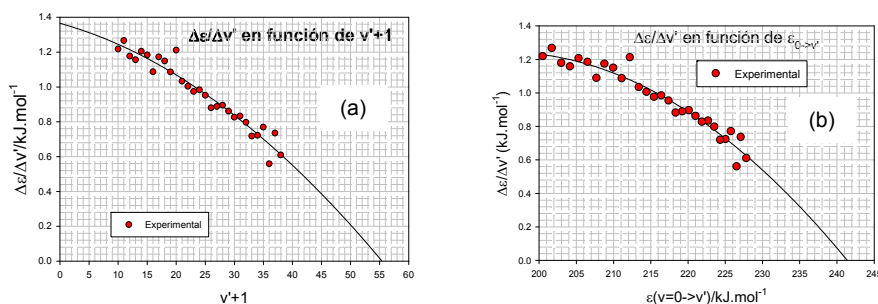
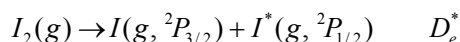


Fig. 6.19: Evaluación gráfica de (a) límite y (b) de la energía de convergencia a partir de valores experimentales

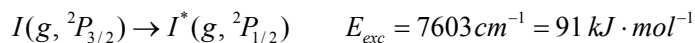
El valor del número cuántico vibracional que se obtiene por este procedimiento no lineal es 55.

Una representación equivalente a la anterior y que permite obtener la energía para el tránsito  $v=0 \rightarrow v'$  límite se construye tal como se indica en la Fig. 6.19b. Cuando la curva corta el eje de ordenadas, se obtiene el valor de 241,5 kJ.mol<sup>-1</sup> para la energía  $h\nu_{conv}$ .

La disociación de la molécula de I<sub>2</sub> se representa por el siguiente proceso



Esta es la diferencia central para el proceso de disociación en el estado fundamental, que conduce a dos átomos de yodo en el estado 2P<sub>3/2</sub>. La energía de excitación del átomo de yodo



Recordando que  $h\nu_{conv} = D_0 + E_{exc} = D_1^* + \varepsilon_{00}$  se tendrá. Luego

$$241,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = D_0 + 91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow D_0 = 150,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Un análisis similar, representando la energía de la transición  $0 \rightarrow v'$  versus  $v'$ , permite obtener la energía de excitación de la molécula  $\varepsilon_{00}$ . La curva de correlación es  $\varepsilon/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 187.67 + 1.5176 \cdot v' - 0.01164 \cdot v'^2$  ( $r^2=0.9999$ ). Por lo tanto, el valor obtenido es para la energía de disociación es 187.67 kJ.mol<sup>-1</sup>.

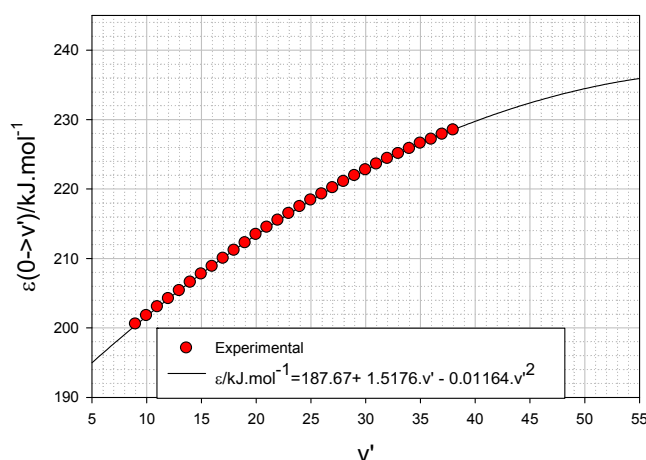


Fig. 6.20: Evaluación de la energía de disociación del yodo molecular.

La expresión  $h\nu_{conv} = D_1^* + \varepsilon_{00}$  permite obtener la energía de disociación  $D_1^*$  de esta molécula,

$$241.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = D_1^* + 187.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow D_1^* = 53.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Problema 6.7: Evaluar la energía de disociación del O<sub>2</sub> a partir de su espectro electrónico

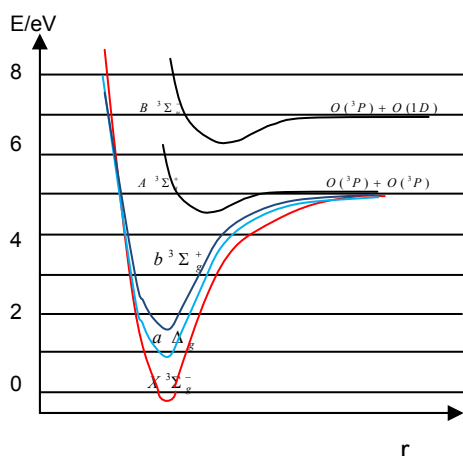


Fig. 6.21: Representación esquemática de los estados electrónicos de la molécula de O<sub>2</sub>. La nomenclatura corresponde a la asignación espectroscópica basado en las propiedades de simetría de los estados y multiplicidad.

El espectro que se muestra en la Fig. 6.21 corresponde al caso de una molécula que presenta estados de distinta multiplicidad.

Debe observarse que en su estado fundamental, la molécula de O<sub>2</sub> se encuentra en un estado triplete y que el segundo estado electrónico es un estado singulete.

Los tránsitos que se observen en el espectro respetan la regla de singulete a singulete como resultado de la interacción con la radiación UV, pero la existencia de estados singuletes en el entorno de estados tripletes, determina la posibilidad de observar otros fenómenos. Una molécula excitada puede reorganizar su estado energético y experimentar una transición entre estados de distinta multiplicidad.

Estos cambios generarán transiciones fosforescentes por desexcitación del oxígeno singulete a triplete.

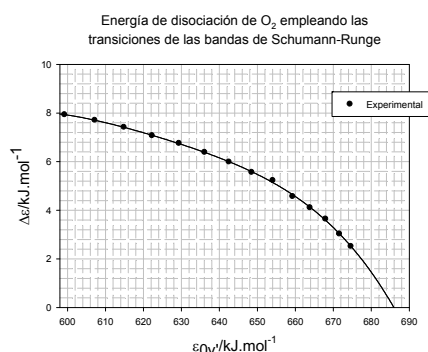
Para esta sustancia, cuando la molécula se disocia en el estado excitado  $B^3\Sigma_u$  lo hace en dos átomos de oxígeno, uno en su estado triplete ( $3P$ ) fundamental y el segundo átomo en el estado electrónico excitado  $1D$ . Del espectro atómico del oxígeno se conoce que la energía de excitación  $3P \rightarrow 1D$  vale  $190 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Con esta información evaluar las energías de disociación del oxígeno en el estado  $3\Sigma_u$ .

Las transiciones en la banda  $3\Sigma_g \rightarrow 3\Sigma_u$  que se detallan en la figura, desde el vibracional  $v=0$  al estado vibracional  $v'$  se muestran en la siguiente tabla. Las energías de las transiciones se expresan en  $\text{cm}^{-1}$ .

Las transiciones desde el estado vibracional  $v=0$  en el fundamental  $\rightarrow v'$  en el estado excitado se presentan en las dos últimas columnas en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

$v'$	$\varepsilon_{0 \rightarrow v'}/\text{cm}^{-1}$	$v'+1$	$\varepsilon_{0 \rightarrow v'+1}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_{v' \rightarrow v'+1}/\text{cm}^{-1}$	$\varepsilon_{0 \rightarrow v'}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_{v' \rightarrow v'+1}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	50062.6	2	50725.4	662.8	599.2493	7.9337
2	50725.4	3	51369.0	643.6	607.1830	7.7039
3	51369.0	4	51988.6	619.6	614.8869	7.4166
4	51988.6	5	52579.0	590.4	622.3035	7.0671
5	52579.0	6	53143.4	564.4	629.3706	6.7559
6	53143.4	7	53676.9	533.5	636.1265	6.3860
7	53676.9	8	54177.0	500.1	642.5125	5.9862
8	54177.0	9	54641.8	464.8	648.4987	5.5637
9	54641.8	10	55078.2	436.4	654.0623	5.2237
10	55078.2	11	55460.0	381.8	659.2861	4.5701
11	55460.0	12	55803.1	343.1	663.8562	4.1069
12	55803.1	13	56107.3	304.2	667.9631	3.6413
13	56107.3	14	56360.3	253.0	671.6044	3.0284
14	56360.3	15	56570.6	210.3	674.6328	2.5173
15	56570.6				677.1501	

Para este fin, realizaremos una modificación en la construcción del diagrama de Birge-Spinner, representando las diferencias versus las energías de los tránsitos observados.



**Fig. 6.22:** Evaluación de la energía de disociación a partir del análisis de las bandas de Schumann-Runge. Cuando la diferencia entre tránsitos tiende a cero, se obtiene por extrapolación el valor de  $686 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Restándole la energía de excitación electrónica, se obtiene la energía de disociación en el estado excitado:  $D_e' \approx 496 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

En la Tabla 6.7 se listan valores de energías de disociación  $D$  medidas para una serie de sustancias sencillas a partir de estudios espectroscópicos.

**Tabla 6.7:** Energías de disociación en moléculas diatómicas sencillas en el estado fundamental y el excitado. Yu-Ran Luo, Bond Dissociation Energies, § 9-64 – 69 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2009), David R. Lide, ed. E.A. Moelwyn-Hughes, Physical Chemistry, Pergamon Press, 2nd Ed, 196

Molécula	( $\nu_{\text{conv}}/c$ ) $\text{cm}^{-1}$	Símbolo A	Símbolo A*	$E_{\text{exc}}/\text{cm}^{-1}$	$\varepsilon/\text{cm}^{-1}$	$D_0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{a})$	$D_1 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{b})$
O <sub>2</sub>	57110	3P <sub>2</sub>	1P <sub>2</sub>	15890	49407	$498,36 \pm 0,17$	91,59
Cl <sub>2</sub>	20893	2P <sub>3/2</sub>	2P <sub>1/2</sub>	881	17702	$242,417 \pm 1,93$	39,16
Br <sub>2</sub>	19575	2P <sub>3/2</sub>	2P <sub>1/2</sub>	3685	15831	$193,859 \pm 0,120$	44,56
I <sub>2</sub>	20037	2P <sub>3/2</sub>	2P <sub>1/2</sub>	7598	15598	$152,25 \pm 0,57$	52,84

En general, este tipo de comportamiento indica que la energía vibracional no puede representarse como se ha planteado previamente:

$$\varepsilon_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{(h\nu_e)^2}{4D_e} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad \text{con } v = 0, 1, 2, \dots \quad \text{Ec. 6.48}$$

Una mejor descripción se obtiene proponiendo series de potencias de orden superior de la forma

$$\varepsilon_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e h\nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + y_e h\nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \quad \text{con } v = 0, 1, 2, \dots \quad \text{Ec. 6.49}$$

La diferencia de energía para el tránsito  $v' \rightarrow v'+1$  es ahora

$$\Delta\varepsilon_{v' \rightarrow v'+1} = h\nu_e' - 2h\nu_e' x_e (v'+1) + 3h\nu_e' y_e \left(v'^2 + 2v' + \frac{13}{12}\right).$$

En este sistema, la regresión cuadrática que ajusta a este grupo de resultados es la siguiente

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta v'} / (\text{kJ.mol}^{-1}) = 1,3653 - 9,2729 \times 10^{-3} (v'+1) - 2,7741 \times 10^{-4} \cdot (v'+1)^2$$

## Procesos radiantes y no radiantes

Cuando una sustancia interactúa con radiación visible y/o ultravioleta, puede pasar a un estado electrónico excitado. En la mayoría de los casos el estado electrónico fundamental es un singulete con todos los espines electrónicos apareados, el número cuántico de espín total electrónico es  $S=0$ . Según la regla de selección correspondiente, la multiplicidad del estado excitado debe ser la misma que la del estado fundamental, y por lo tanto éste también es un singulete.

A continuación de la absorción de luz pueden ocurrir distintos procesos: algunos conducen a una vuelta a su estado fundamental por procesos radiantes y no radiantes (también conocidos como radiativos o no radiativos) mientras que otros producen disociaciones o reacciones químicas.

La fotoquímica estudia aquellos procesos resultantes de la absorción de un cuanto de radiación por parte de una molécula. Sin embargo la posibilidad de que ocurra la reacción dependerá del tiempo de vida del estado excitado comparado con el tiempo que requiere la molécula para que ocurra la reacción. Un tipo de proceso resulta de la excitación de una molécula, puede generar procesos fotosensibilizados, en los que la transferencia de energía desde una molécula (la que se excita) a otra, que es la que sufre los cambios químicos.

Existe otra categoría de procesos que estudia la fotofísica y que no van acompañados con reordenamientos de enlaces o cambios químicos directos. Estos procesos fotofísicos abarcan dos categorías de cambios energéticos que se denominan no radiativos y radiativos.

### a.-Procesos no radiativos

Si no ocurren reacciones químicas, solamente se libera calor al medio por procesos no radiativos, lo que da lugar a la generación de ondas térmicas. La medida del calor producido luego de la absorción de luz, en estos procesos, permite obtener información de las especies excitadas, generadas en el sistema por el pulso de luz, desde el punto de vista tanto cinético como termodinámico. El dispositivo experimental empleado en estos casos puede detectar el aumento de temperatura, ya sea en forma directa o indirecta, o puede detectar las ondas de sonido generadas por la expansión térmica mediante un micrófono. En el primer caso las técnicas se denominan fototérmicas y en el segundo, el método se denomina fotoacústico u optoacústico.

### b.- Procesos radiativos

Una molécula excitada puede perder su energía electrónica por emisión espontánea de un fotón cayendo a un estado singulete más bajo, normalmente su estado fundamental. La emisión de la radiación por una transición electrónica en la que espín total electrónico se conserva ( $\Delta S=0$ ) se denomina fluorescencia. El tiempo de vida de los estados singulete en ausencia de colisiones es del orden de los nanosegundos.

La molécula excitada puede originar una transición a un estado electrónico excitado diferente. Si ambos estados tienen la misma multiplicidad (singuletes o tripletes), entonces este proceso sin radiación se denomina conversión interna. Si los estados tienen diferente multiplicidad el proceso se denomina cruce entre sistemas. Un estado triplete tiene dos electrones desapareados y un número cuántico de espín total electrónico es  $S=1$ . La escala de tiempo en la que ocurre este tipo de transiciones es del orden de los pocos nanosegundos ( $10^{-9}$  s)

Cuando una molécula en un estado electrónico triplete se desexcita por emisión de radiación, evoluciona hacia el estado fundamental singulete. A este proceso se lo conoce como fosforescencia. La transición entre estados de distinta multiplicidad posee una baja probabilidad de ocurrir. Estos procesos se observan en una



escala de tiempo superior a los que se observa fluorescencia. El tiempo de vida de los estados triplete en ausencia de colisiones es mayor que los microsegundos.

La energía del estado triplete es menor que la de los estados singuletes excitados, tal como se esquematizó previamente para la molécula de  $O_2$ . Esta diferencia se debe básicamente a que en el estado triplete, la probabilidad de hallar electrones con el mismo estado de espín en regiones cercanas del espacio es menor que en el caso de electrones con distintos espines. Por lo tanto, al estar "más alejados" en el estado triplete, la energía de repulsión interelectrónica es menor y esto le da mayor estabilidad al estado en comparación con estados singuletes.

Con el término luminiscencia se abarca a cualquier emisión de luz por especies excitadas electrónicamente que pierden el exceso de energía, respecto al estado fundamental, por esta vía.

En todos los casos, los reordenamientos no radiativos deben conservar la energía cuando sufren conversión interna y/o cruce entre sistemas.

La Fig. 6.23 resume esquemáticamente los procesos descritos.

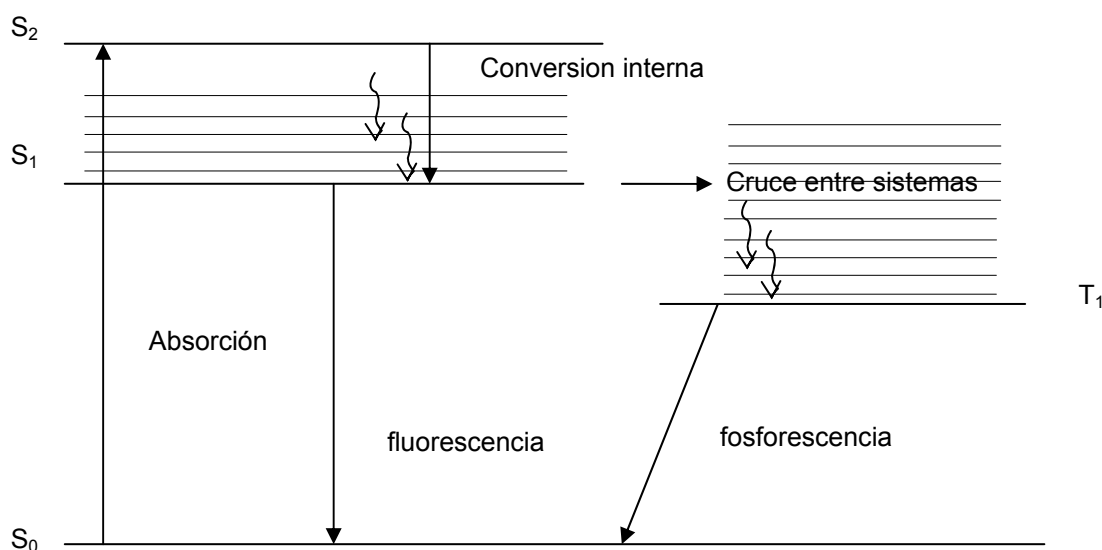


Fig. 6.23: Transiciones observables en el espectro UV-vis que conducen a los fenómenos de fluorescencia y de fosforescencia.

Puede observarse en la figura que las energías correspondientes a la absorción son mayores que las correspondientes a los procesos de emisión, por lo tanto los espectros de emisión se obtienen a menores energías o mayores longitudes de onda que los de absorción.

### Diagramas de Jablonski

El tipo de representación indicada previamente es una forma simplificada de los llamados "diagramas de Jablonsky", en honor a uno de los pioneros de la fotofísica (Aleksander Jablonski, físico de origen polaco nacido en 1898 Ucrania y fallecido en 1980).

En la Fig. 6.24 se muestran los distintos procesos que pueden observarse en este tipo de transformaciones entre estados singuletes para el caso de la quinina.

El espectro de absorción de la quinina muestra dos transiciones, correspondiente a la excitación desde el estado  $S_0$  al estado  $S_1$  ( $\approx 350$  nm) y otra desde el mismo estado  $S_0$  al estado  $S_2$  ( $\approx 325$  nm). Estos procesos se esquematizan a la derecha del diagrama. La existencia de relajación vibracional y de cruce entre sistemas, lleva a las moléculas excitadas desde el estado  $S_2 \rightarrow S_1$ , de donde decaen al estado  $S_0$ . La diferencia energética entre la excitación  $S_0 \rightarrow S_1$  y el máximo de la emisión  $S_1 \rightarrow S_0$ , medidas entre los máximos se denomina desplazamiento de Stokes. El desplazamiento a longitudes de onda mayor indica que en el estado excitado  $S_1$  el mínimo de la curva de energía potencial tiene una configuración geométrica desplazada a una distancia internuclear mayor que en  $S_0$ . En caso contrario, se observa un corrimiento denominado anti-Stokes.

Los procesos no radiantes implican fenómenos de relajación en los que la molécula experimenta acoplamiento entre estados vibracionales internos y la matriz en la que se encuentra la muestra. Los acoplamientos con la matriz pueden generar transferencia de energía que se manifiesta como calor, particularmente en soluciones, y la propagación de esta onda térmica se registra acústicamente en los límites de la celda de medida. Este tipo de procesos no puede tener lugar en moléculas aisladas.

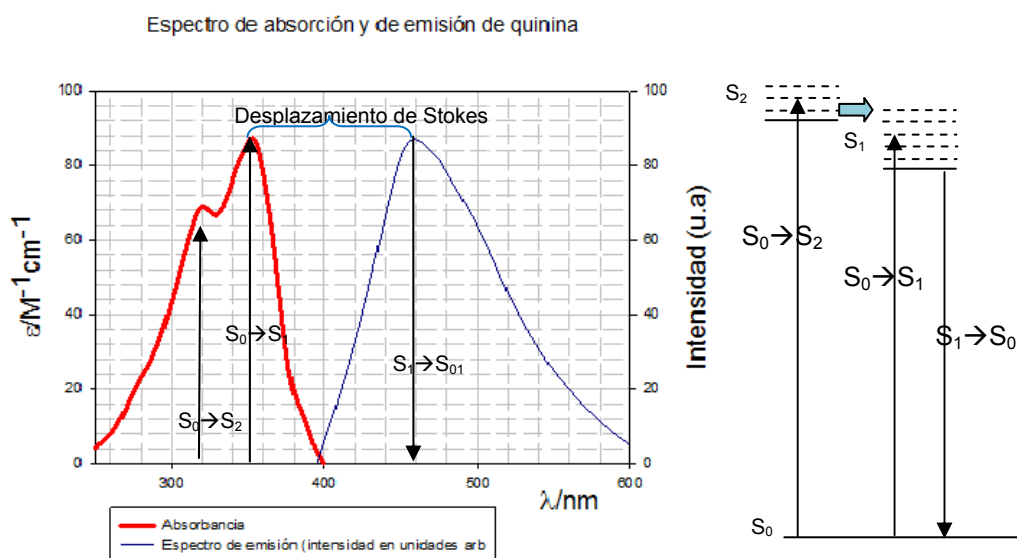


Fig. 6.24: Transiciones electrónicas correspondientes a la quinina a dos estados excitados desde el estado fundamental, seguido de la emisión de fluorescencia. Las transiciones están esquematizadas a la derecha.

Si en la molécula pueden existir estados con distintas energías vibracionales, es posible un acoplamiento entre estos estados sin cambio en la multiplicidad. Este proceso se conoce como conversión interna durante los cuales la molécula experimenta una serie de cambios energéticos no radiantes hasta alcanzar el estado vibracional de menor energía en el estado excitado. A partir de este estado, la molécula disminuye su energía con emisión de fluorescencia.

Así, si la molécula es excitada desde  $S_0$  a cualquier estado  $S_n$  de mayor energía ( $n=1, 2, \dots$ ), los procesos de conversión interna la llevan al estado  $S_1$  y de allí decae por emisión de fluorescencia. Las escalas de tiempo en la que ocurren estos procesos son bastante distintas. Así, el reordenamiento electrónico por absorción de radiación UV-vis, tiene lugar en una escala de tiempo del femtosegundo ( $10^{-15}$  s). La interconversión interna corresponde a procesos de relajación en los que la configuración nuclear evoluciona al estado de equilibrio en el estado excitado (normalmente diferente al de partida). Los procesos roto-vibracionales involucrados en ese estado ocurren en una escala de tiempo del orden de  $10^{-14}$  a  $10^{-11}$  s. Luego, la emisión radiante de fluorescencia se detecta en una escala de tiempos del orden de fracciones de nanosegundos a decenas o centenas de nanosegundos (aproximadamente entre  $10^{-10}$ - $10^{-8}$  segundos).

La energía del estado vibracional desde el que se desexcita la molécula en  $S_1$  es menor que la de absorción, razón por la cual el fotón se caracterizará por poseer una longitud de onda mayor que requerida para la excitación.

Si en el estado excitado de la molécula existen estados de distinta multiplicidad, (por ejemplo, un estado triplete,  $T_n$ ,  $n=1, 2, \dots$ ), se observa el proceso de cruce entre sistemas, el cuál es favorecido por acoplamientos espín-orbita (SO) en los estados electrónicos excitados. La probabilidad de esta transición es mayor cuanto mayor es el acoplamiento SO. Esta transición siempre respeta el principio de conservación de la energía, de manera que deben existir estados roto-vibracionales de energías comparables entre un estado  $S_n$  y otro  $T_n'$ . Producido este cambio con incremento en la multiplicidad, la conversión interna en el estado triplete excitado lo lleva al nivel vibracional de menor energía. Dado que la energía del estado triplete es menor que el correspondiente al  $S_1$ , la emisión se observará a mayores longitudes de onda que la de fluorescencia y/o absorción. A esta emisión se la llama fosforescencia.

En el estado triplete  $T_1$ , la conversión al estado singulete  $S_0$  no es espontánea, por lo que la molécula tiene un tiempo de vida mayor en esos estados que en el  $S_1$ . Por esta razón, la emisión de fosforescencia ocurre en una escala de tiempo mayor a 100 nanosegundos, pudiendo, en algunos sistemas, observarse en escalas de tiempos superiores a los cientos de segundos.

La espectroscopía de emisión permite obtener espectros empleando pequeñas cantidades de muestra. La radiación emitida por fluorescencia se mide a ángulos rectos con respecto al haz de la radiación de excitación, y trabajando en condiciones adecuadas se puede obtener mayor sensibilidad. Esta metodología permite realizar la determinación cuantitativa de trazas, por ejemplo drogas, pesticidas y contaminantes atmosféricos.

Un equipo utilizado para determinar espectros de emisión consta de una fuente de radiación de excitación, un sistema que actúe como monocromador y un sistema de detección de la radiación emitida, un fototubo. La luz emitida se detecta en ángulo recto respecto al haz de excitación a fin de no registrar la radiación transmitida por la muestra. Las cubetas utilizadas son de diferentes materiales de acuerdo a la radiación con la que se trabaja y presentan todas las caras transparentes a dicha radiación, a diferencia de las celdas de absorción que presentan dos caras paralelas esmeriladas.

# CAPÍTULO 7

## Elementos de termodinámica estadística

La termodinámica clásica afirma que todo sistema evoluciona hasta alcanzar una condición de equilibrio donde la entropía toma su valor máximo. El ejemplo de dos cuerpos a temperaturas iniciales diferentes contenidos en un recipiente rígido (volumen constante) y separado de su entorno por paredes adiabáticas, es un ejemplo de un sistema aislado que no se halla en equilibrio interno. La función entropía evoluciona hasta en el tiempo hasta que alcanza el valor máximo compatible con las condiciones en las que se halla dicho sistema.

La termodinámica nos permite predecir si la dirección de un proceso es espontánea o no pero no permite explicar las razones moleculares del porqué esto debe suceder de esa manera.

Ludwig Boltzmann (Viena, 20 de febrero de 1844 - Duino, Italia, 5 de septiembre de 1906), en una contribución intelectual colosal, estableció el vínculo entre las propiedades macroscópicas y las microscópicas de manera precisa argumentando sobre las probabilidades de ocurrencia del estado inicial y final.

Si en una mezcla de hidrógeno y oxígeno a una determinada presión y temperatura se produce una descarga eléctrica, se forma agua espontáneamente, pero no ocurre lo mismo si en idénticas condiciones se hace sólo en presencia de agua.

La idea central en el incremento de entropía del universo es que el primer proceso es altamente probable pero que el opuesto es altamente improbable.

El enunciado de Clausius del segundo principio habla también de la dirección más probable de procesos: no se ha observado un proceso cuyo único efecto exterior visible sea transferir energía en forma espontánea desde una fuente de menor temperatura a otra de mayor temperatura. El proceso opuesto presenta en cambio una mayor probabilidad de ocurrencia al poner dos cuerpos en contacto térmico a través de paredes diatermas.

La mezcla de dos gases o líquidos a presión y temperatura constante va acompañada de un incremento de entropía. La dirección espontánea del proceso que conduce a la mezcla es también altamente probable comparada con el proceso opuesto. Es altamente improbable que de una mezcla de dos componentes se separen los dos líquidos puros en forma espontánea. En el proceso espontáneo, las moléculas tienden a mezclarse de manera tal que accedan a todo el espacio disponible.

Supongamos que existe una cierta probabilidad  $W$  de observar un determinado estado. Boltzmann postuló que la entropía  $S$  de dicho estado debe estar asociada en forma logarítmica con  $W$ .

Sin embargo pueden existir muchos estados posibles con la misma energía total, pero la forma en que se observan los procesos naturales, implica que  $W$  debe ser la más probable para que describa la propiedad de máximo que posee la función entropía.

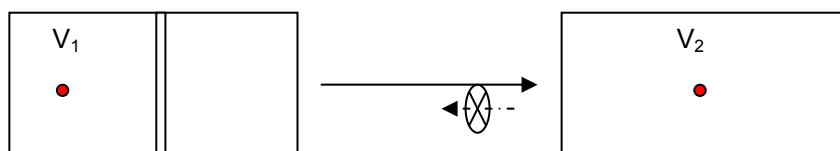
En un proceso en un sistema aislado que inicialmente tiene una probabilidad  $W_1$ , evolucionará espontáneamente a otro si probabilidad  $W_2$  siempre que  $W_1 < W_2$ . Boltzmann propuso una relación logarítmica entre  $S$  y  $W$ .

### Ley de distribución de energías de Boltzmann

Consideremos el ejemplo de la expansión de  $n$  moles de un gas ideal desde una condición de volumen  $V_1$  hasta que el volumen sea  $V_2$  a temperatura constante. La termodinámica nos muestra que

$$\frac{\Delta S}{n} = \frac{S_2 - S_1}{n} = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{Ec. 7.1}$$

Si tuviésemos una única molécula de este gas, la situación podría quedar esquematizada de la siguiente manera:



Una vez que la partícula ocupó el espacio  $V_2$ , la probabilidad que en esas condiciones el sistema evolucione a la situación donde el volumen vuelva a ser el inicial es un evento de muy baja probabilidad.

Consideremos una molécula de gas ideal confinada a un volumen  $V_1$  y dividamos este espacio a elementos de volumen  $v$ , de manera que el número total de estos elementos sea  $V_1/v$ . Si se considera la molécula puede hallarse en alguna de estos elementos, entonces el número total de configuraciones posibles (esto es, donde poder ubicar la partícula) será proporcional al número de elementos. En el estado final, la partícula podrá acceder a un número de configuraciones dado por  $V_2/v$ .

Podríamos admitir que el número de configuraciones  $W$  es ser proporcional a la relación  $V/v$ . Si hubiese dos moléculas de gas ideal en el estado inicial, el número de arreglos debiera ser proporcional al producto de  $V/v$ , una por partícula, esto es  $(V_2/v)^2$ .

Si se tuviesen  $N$  moléculas, entonces debiera ser proporcional  $(V_1/v)^N$  a en el estado inicial, mientras que en el estado final debiera ser proporcional a  $(V_2/v)^N$ .

Si  $N$  es el número de Avogadro,  $R=N_0.k$ , luego

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} = k \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{N_0} = k \ln \frac{W_2}{W_1} \quad \text{Ec. 7.2}$$

Esta expresión permite escribir la relación logarítmica de Boltzmann como

$$S = k \ln W \quad \text{Ec. 7.3}$$

Si bien esta ecuación se conoce como ecuación de Boltzmann, quien la expresó de esta forma fue M. Planck en 1906.

### Deducción de la ley de distribuciones de Boltzmann

Consideremos un sistema de  $N$  moléculas que ocupan un volumen  $V$  y tienen una energía total  $U$ . Esta energía puede estar distribuida de distintas formas entre las  $N$  moléculas. Así, una distribución posible es la siguiente: una fracción  $N_1$  de ellas tiene energía  $\epsilon_1$ , una fracción  $N_2$  tiene energía  $\epsilon_2$ , y así siguiendo. Obviamente todas las distribuciones deben cumplir que:

$$U = \sum N_i \cdot \epsilon_i \quad \text{con} \quad N = \sum N_i. \quad \text{Ec. 7.4}$$

Algunos aspectos a ser considerados son los siguientes:

- La forma de distribuir  $N$  moléculas en distintos niveles de energía no es única.
- Existe, sin embargo, una manera de distribuir estas moléculas que tiene una mayor probabilidad de ser observada. A esta distribución se llama "más probable" y es la que se asigna a un sistema en equilibrio.

La Matemática ofrece las herramientas estadísticas para hallar esta distribución más probable, que por su importancia y amplitud, permite describir los fenómenos físicos, químicos y biológicos basado en el conocimiento de la dinámica y estructura de los átomos y moléculas que constituyen un sistema material y, así justificar su comportamiento y propiedades.

### Concepto de macroestado y de microestado

Consideremos la siguiente distribución de  $N$  partículas en distintos niveles de energía  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots, \epsilon_i$ . Podríamos distribuir  $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$  partículas en esos niveles

Nivel	1	2	3	..	..	i	..	..	TOTAL
N° partículas	$N_1$	$N_2$	$N_3$	...	...	$N_i$	...	...	$N = \sum N_i$
Energía del nivel	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\epsilon_3$	...	...	$\epsilon_i$	...	...	...
Contribución a la energía del sistema	$N_1 \cdot \epsilon_1$	$N_2 \cdot \epsilon_2$	$N_3 \cdot \epsilon_3$	...	....	$N_i \cdot \epsilon_i$	....	...	$E = \sum N_i \cdot \epsilon_i$

Se llama macroestado al resultado de indicar cuantas partículas ocupan cada nivel de energía

¿Cuántos macroestados pueden existir? Para responder a la pregunta Consideremos dos niveles de energía y cuatro partículas sin restricción en la energía. Las posibles distribuciones son las siguientes

Macroestado	I	II	III	IV	V
Nivel 2	0	1	2	3	4
Nivel 1	4	3	2	1	0

Esto nos muestra que hay cinco macroestados posibles para este sistema. Observar que cada macroestado se diferencia por el número de partículas que ocupan cada nivel de energía.

Para un macroestado dado, existe la posibilidad de tener distintas distribuciones de partículas. Supongamos que las partículas son distinguibles y designándolas con las letras a, b, c, d.

El problema se reduce a calcular el número de permutaciones *sin repetición* en cada macroestado.

Las permutaciones de las partículas en los mismos niveles de energía no se traduce en un nuevo arreglo. A cada uno de estos arreglos se le llama *microestado*.

En cada microestado las partículas poseen tres coordenadas de posición y tres de momento. El espacio donde se representan las 6 coordenadas se denomina *espacio de las fases*. Analizaremos las situaciones asociadas a cada macroestado.

1.- Macroestado I: sólo tenemos una posibilidad.

2.- Macroestado II:

Macroestado II	Arreglo 1	Arreglo 2	Arreglo 3	Arreglo 4
Nivel 2	d	c	b	a
Nivel 1	a,b,c	a,b,d	a,c,d	b,c,d

Para este macroestado II hay solamente cuatro microestados.

3.- Macroestado III

Macroestado III	Arreglo 1	Arreglo 2	Arreglo 3	Arreglo 4	Arreglo 5	Arreglo 6
Nivel 2	c,d	b,d	c,b	a,d	a,c	a,b
Nivel 1	a,b	a,c	a,d	b,c	b,d	c,d

Este macroestado posee seis microestados asociados.

4.- Los macroestados IV, V y VI poseen los mismos macroestados que los III, II y I respectivamente.

En el tratamiento de la termodinámica estadística se plantea una hipótesis básica, proponiéndose que *todos los microestados asociados a cualquier macroestados son igualmente probables (equiprobables)*.

La consecuencia es que el macroestado con el mayor número de microestados tendrá una mayor probabilidad de ser observado.

Estamos ahora en condiciones de calcular el número de arreglos (W) asociado a cada macroestado

Sea W el número de arreglos que puede asociar con cada distribución. El número de formas en que se pueden disponer N objetos es N!


Sin embargo intercambiar los objetos que pertenecen al mismo grupo (que tiene la misma energía) no conducirá a una nueva configuración. (Este es un problema típico de calcular permutaciones descontando repeticiones)

Luego

$$W = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_i!} = \prod_i \frac{N!}{N_i!} \quad \text{Ec. 7.5}$$

Para el ejemplo previo

Macroestado	I	II	III	IV	V
Nivel 2	0	1	2	3	4
Nivel 1	4	3	2	1	0
W = N! / (N1! N2!)	1	4	6	4	1

  
 Macroestado más probable

Los ejemplos previos fueron sencillos. La situación se vuelve más compleja con el aumento del número de estados accesibles y el número de partículas pero con restricción en la energía total.

Consideremos un sistema constituido por tres osciladores armónicos, y supongamos que la energía total de este sistema es  $3h\nu$  (a menos de  $\frac{1}{2} h\nu$ ). Con esta información, el número de macroestados y el de microestados asociados a cada uno de ellos con restricción en la energía es el siguiente

Energía(n hν)/Macroestado	I	II	III
3	1	--	--
2	--	1	--
1	--	1	3
0	2	1	--
Nro de microestados	$W_I = \frac{3!}{2! \cdot 0! \cdot 0! \cdot 1!} = 3$	$W_{II} = \frac{3!}{1! \cdot 1_2! \cdot 1! \cdot 0!} = 6$	$W_{III} = \frac{3!}{0! \cdot 0! \cdot 3! \cdot 0!} = 1$

Luego, el macroestado II posee el mayor número de microestados.

Consideremos un sistema constituido por treinta osciladores armónicos, y admitamos que la energía total de este sistema es  $30h\nu$  (a menos de  $\frac{1}{2} h\nu$ ). Nuevamente, es posible calcular el número de macroestados y el de microestados asociados a los macroestados. Consideremos un grupo arreglos como ejemplo, tal como los que se indican a continuación. El número de partículas en cada nivel se indica en las columnas.

Macroestado	N1	N2	N3	N4	N5	N6	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	N30	E/ $h\nu$ .	W
I	0	30	--	--	--	--	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	1
II	1	28	1	--	--	--	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	870
III	10	10	10	--	--	--	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	$5.5 \times 10^{12}$
IV	13	9	4	3	1	--	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	$8.2 \times 10^{13}$

A medida que crece el número de partículas, el cálculo de W se vuelve complicado. Sin embargo, existe un procedimiento basado en la fórmula de Stirling para calcular factoriales de números grandes, que permite resolver el problema. Esta fórmula (aproximada) se muestra en la Ec. .

$$\ln N! \approx N \cdot \ln N - N \tag{Ec. 7.6}$$

En efecto, si N es grande (situación compatible para sistemas con número de partículas del orden del número de Avogadro)

$$\ln N! \approx \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln N = \sum_i \ln N_i$$

Esta suma es, para números de sumandos muy grandes, expresable como

$$\ln N! = \sum_i \ln N_i \approx \int_0^N \ln N \cdot dN = N \cdot \ln N - N \tag{Ec. 7.7}$$

Esta es la aproximación de Stirling. El tratamiento detallado conduce a la siguiente expresión aproximada que es válida para grandes valores de N.

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \tag{Ec. 7.8}$$

Obsérvese que al aumentar la distribución de partículas entre los distintos niveles de energía, manteniendo la energía constante, se incrementa el número de microestados.

### Distribución más probable – Planteo general

El ejemplo previo nos muestra que existen arreglos que presentan valores mayores o máximos de arreglos (microestados). La distribución más probable W es máximo. El problema para evaluar este valor máximo requiere que se analice la situación aplicando, en un primer nivel, dos restricciones. Estas son

- El número de partículas N es constante (sistema cerrado)
- La energía es constante, aún cuando se permuten partículas entre distintos niveles de energía

Los cálculos previos resultaron de reacomodar partículas en los distintos niveles. Luego, si W es máximo, esta condición debiera mantenerse frente a reordenamientos de partículas en el entorno de este valor máximo.

La constancia en N y la energía en forma simultánea requieren que se cumplan las siguientes condiciones:

$$\delta W = 0 \quad \delta N = 0 \quad \delta E = 0 \tag{Ec. 7.9}$$

Pero si W es máximo, también lo debe ser su logaritmo (ya que es la forma sencilla de convertir productos en sumas y en el caso de factoriales, emplear ecuaciones como la de Stirling). Luego,  $\delta(\ln W) = 0$

Esta condición de extremo está condicionada a la constancia de N y E. Para resolver este problema, es necesario recurrir a la técnica de multiplicadores indeterminados de Lagrange.

Si  $\alpha$  y  $\beta$  son dos multiplicadores indeterminados (a ser evaluados) se debe cumplir:

$$\delta \ln W + \alpha \delta N + \beta \delta E = 0 \tag{Ec. 7.10}$$

Debe recordarse que  $\ln W = \ln N! - \ln \prod_i N_i! = \ln N! - \sum_i \ln N_i!$

Finalmente,  $\ln W \approx N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i$

En estado de equilibrio, frente a una permutación  $\delta N_i$

$$\delta \ln W \approx \ln N \cdot \delta N - \delta N - \sum_i \ln N_i \delta N_i - \sum_i \delta N_i = - \sum_i \ln N_i \delta N_i$$

En estas operaciones se deben tener en cuenta

$$N = \sum_i N_i \Rightarrow \delta N = \sum_i \delta N_i \quad y \quad E = \sum_i \varepsilon_i N_i \Rightarrow \delta E = \sum_i \varepsilon_i \delta N_i$$

Luego

$$\delta \ln W + \alpha \delta N + \beta \delta E = 0 \quad \text{reordenando} \quad \sum_i (\ln N_i - \alpha - \beta \varepsilon_i) \delta N_i = 0 \quad \text{Ec. 7.11}$$

Como se están considerando permutaciones entre niveles en el entorno de la distribución de equilibrio,  $\delta N_i \neq 0$

Entonces cada término de la suma debe cumplir con  $\ln N_i - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad \forall i$

$$\text{De aquí:} \quad N_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad \forall i \quad \text{Ec. 7.12}$$

Recordando que

$$N = \sum_i N_i \Rightarrow N = e^{-\alpha} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \Rightarrow e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad \text{Ec. 7.13}$$

De esta última expresión se obtiene la ecuación que permite conocer cuántas partículas se hallan en cada nivel en la condición de distribución más probable.

Por lo tanto

$$N_i = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad \text{Ec. 7.14}$$

Esta es la conocida expresión para la distribución de energías de Boltzmann.

### **Función de partición molecular q**

Bajo este nombre se designa a la cantidad:  $q = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$

De esta forma, la ley de distribución de Boltzmann puede escribirse

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} \quad \text{Ec. 7.15}$$

El conocimiento de q es fundamental para determinar cuántas partículas se encuentran en cada nivel de energía. *La definición indicada, expresa la suma sobre todos los estados accesibles para las partículas. Será la medida de cuan accesibles serán estos los estados desde el punto de vista térmico.*

Esta ecuación permite calcular  $N_i$ , el número de ocupación de cada nivel en la distribución más probable en un sistema en equilibrio y a su vez hace que W sea máxima. Esta condición permite calcular la entropía del sistema. Recordando que  $S = k \ln W_{\text{máx}}$ , Luego,

$$\frac{S}{k} = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \quad \text{Ec. 7.16}$$

Introduciendo la expresión de la distribución hallada previamente,  $\ln N_i = \ln N - \beta \varepsilon_i - \ln q$

Reemplazando

$$\frac{S}{k} = N \ln N - \sum_i N_i (\ln N - \beta \varepsilon_i - \ln q) = \beta \sum_i N_i \varepsilon_i + N \ln q \quad \text{Ec. 7.17}$$

La energía interna del sistema (que designaremos como U a partir de ahora) será

$$U = \sum_i \varepsilon_i N_i = \frac{N}{q} \sum_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} = -\frac{N}{q} \left( \frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V = -N \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V \quad \text{Ec. 7.18}$$

Luego,

$$\frac{S}{k} = \beta U + N \ln q \quad \text{Ec. 7.19}$$

$$\text{Además} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}$$

De la combinación de estas expresiones,

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \beta k = \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT} \quad \text{Ec. 7.20}$$

Finalmente,

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{q} \quad \text{Ec. 7.21}$$

Esta se conoce como la función de distribución de Boltzmann.

Esta ecuación permite evaluar la fracción de moléculas que posee una energía  $\varepsilon_i$ .

*La función de partición  $q = \sum e^{-\varepsilon_i/kT}$  sólo depende de la temperatura.*



Para calcular la función de partición asociada con distintos tipos de contribuciones a la energía interna debida la traslación, rotación, vibración y electrónica, es necesario emplear las soluciones de la mecánica cuántica para cada tipo de movimiento.

Las relaciones previas conducen a las siguientes expresiones para S y U

$$S = \frac{U}{T} + Nk \ln q \quad y \quad U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad \text{Ec. 7.22}$$

De estas ecuaciones, se deduce una relación importante para la función energía libre de Helmholtz,  $A = U - TS$

$$A = -NkT \ln q \quad \text{Ec. 7.23}$$

Estas ecuaciones establecen el nexo entre las propiedades microscópicas (en q) y las macroscópicas correspondientes (S, U y A).

La suma que permite evaluar la función de partición a partir de q, cubre todos los estados posibles, aún aquellos que tienen la misma energía (es decir, estados degenerados). Si se introduce el grado de degeneración, es posible reescribir la suma en la función de partición, pero considerando no los estados, sino los niveles correspondientes.

$$q = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad \text{Ec. 7.24}$$

Esta definición expresa una suma sobre niveles de energía. La ley de distribución adopta la forma

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}} = \frac{g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{q} \quad \text{Ec. 7.25}$$

### **Función de partición de N partículas indistinguibles. Potencial químico.**

Las expresiones se hallaron trabajando sobre un conjunto de N partículas. Pero a los efectos de introducir la manera de evaluar las propiedades termodinámicas empleando información molecular, debemos manejar la función de partición molecular q y la correspondiente para un sistema de N partículas Q.

Para una partícula,  $Q=q$ , para dos partículas distinguibles,  $Q = q^2$ , para tres distinguibles,  $Q = q^3$ . Generalizando, para N partículas distinguibles,  $Q = q^N$ .

Sin embargo, las partículas son indistinguibles, por lo que debe dividirse por N!. De esta manera  $Q = \frac{q^N}{N!}$

Luego,

$$\ln Q = N \cdot \ln q - N \ln N - N \quad \text{Ec. 7.26}$$

Consideremos un sistema constituido por dos clases de moléculas, 1 y 2, con  $N_1$  y  $N_2$  partículas.

La función de partición del conjunto es

$$Q = \frac{q_1^{N_1} q_2^{N_2}}{N_1! N_2!} \quad \text{Ec. 7.27}$$

Tomando el logaritmo de esta expresión,

$$\ln Q = N_1 \cdot \ln q_1 - N_1 \ln N_1 - N_1 + N_2 \cdot \ln q_2 - N_2 \ln N_2 - N_2$$

La función de Helmholtz de este sistema se escribe como

$$A = -kT \cdot \ln Q = -kT(N_1 \cdot \ln q_1 - N_1 \ln N_1 - N_1 + N_2 \cdot \ln q_2 - N_2 \ln N_2 - N_2)$$

El potencial químico de cada especie cumplirá con las definiciones

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial A}{\partial N_1} \right)_{T,V,N_2} = -kT \cdot \ln \frac{q_1}{N_1} \quad y \quad \mu_2 = \left( \frac{\partial A}{\partial N_2} \right)_{T,V,N_1} = -kT \cdot \ln \frac{q_2}{N_2} \quad \text{Ec. 7.28}$$

### **Cálculo de funciones de partición**

Para evaluar una función de partición, es necesario conocer cómo puede expresarse la energía de un sistema, es necesario tener presente los movimientos presentes en una molécula (traslación, rotación, vibración y electrónico) y además la existencia de potenciales de interacción intermolecular.

La energía de un sistema –sin tener en cuenta las interacciones–, se puede escribir como suma de las contribuciones individuales puras, siempre que la interacción entre los grados de libertad sean despreciables.

$$\epsilon = \epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_e$$

La mecánica cuántica muestra que si vale esta expresión, la función de onda total puede factorizarse para cada movimiento.

Este criterio se transfiere directamente a la forma de escribir la función de partición, de forma que si  $q_t$ ,  $q_r$ ,  $q_v$  y  $q_e$  son las funciones de partición asociadas con cada movimiento, se cumple  $q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e$

Analizaremos cada una de estas contribuciones.

### Función de partición traslacional

La energía de una partícula que se traslada en un recipiente de dimensiones  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$  y volumen  $V$ , se expresa como suma de las contribuciones  $\varepsilon_t = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$ , entonces la función de partición traslacional toma la forma

$$q_t = \sum_x \sum_y \sum_z e^{-\beta(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z)} = \sum_x e^{-\beta\varepsilon_x} \sum_y e^{-\beta\varepsilon_y} \sum_z e^{-\beta\varepsilon_z} = q_{tx} \cdot q_{ty} \cdot q_{tz} \quad \text{Ec. 7.29}$$

Las contribuciones individuales a  $q$  se calculan a partir del conocimiento de la energía de una partícula en una caja unidimensional. En esta expresión por simplicidad se escribe,

$$\varepsilon_{1,x} = \frac{h^2}{8mL_x^2}; \quad \varepsilon_{1,y} = \frac{h^2}{8mL_y^2}; \quad \varepsilon_{1,z} = \frac{h^2}{8mL_z^2} \quad \text{Ec. 7.30}$$

El cálculo de las contribuciones a la función de partición traslacional se ejemplifican sobre una de las sumatorias de la siguiente manera:

$$q_{tx} = \sum_{n_1=1}^{\infty} e^{-n_1^2 \beta \varepsilon_{1,x}} \quad \text{Ec. 7.31}$$

Esta suma contiene infinitos términos y en un recipiente de dimensiones macroscópicas, la energía térmica es tal que se satisface el principio de correspondencia de Bohr. Esto permite transformar una suma de infinitos términos en una integral en los siguientes términos

$$q_{tx} = \int_{n_1=1}^{\infty} e^{-n_1^2 \beta \varepsilon_{1,x}} dn_1 \approx \int_0^{\infty} e^{-n_1^2 \beta \varepsilon_{1,x}} dn_1$$

Definiendo  $u^2 = n_1^2 \beta \varepsilon_{1,x}$ , la integral previa puede llevarse a la forma de la de Poisson

$$q_{tx} = \frac{1}{\sqrt{\beta \varepsilon_{1,x}}} \int_0^{\infty} e^{-u^2} du = \sqrt{\left(\frac{8mL_x^2}{\beta h^2}\right)} \int_0^{\infty} e^{-u^2} du = \sqrt{\frac{2\pi m L_x^2}{\beta h^2}}$$

Donde se tuvo en cuenta el valor de la integral de Poisson

$$\int_0^{\infty} e^{-u^2} du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

La forma final, introduciendo la expresión para  $\beta$ ,

$$q_{tx} = \sqrt{\frac{2\pi m k T}{h^2}} L_x \quad \text{Ec. 7.32}$$

Finalmente, la función de partición total asociada con la traslación es

$$q_t = q_{tx} q_{ty} q_{tz} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} L_x L_y L_z \Rightarrow q_t = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} V \quad \text{Ec. 7.33}$$

Consideremos un gas ideal con  $N$  moléculas ocupando un volumen  $V$ . Consideremos en principio que cada molécula está confinada a moverse en un volumen  $v = V/N$ . Cada una de estas regiones configuran una "celda". Realmente, estas partículas se hallan en constante desplazamiento, y no se encuentran confinadas a este espacio  $v$ . Si admitimos esta situación, la función de partición puede corregirse.

Consideremos dos celdas contiguas de volumen  $v$  que contienen una molécula cada una. La función de partición de cualquiera de ellas es

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} v$$

Si se permite que cada partícula acceda al volumen de dos celdas, entonces la función de partición del conjunto es

$$q_t^2 = \frac{(q_t \cdot 2v)^2}{2!}$$

Para tres celdas con una partícula cada una, a la que se le permite que accedan al volumen  $3v$ , se obtiene

$$q_t^3 = \frac{(q_t \cdot 3v)^3}{3!}$$

Generalizando para  $N$  partículas, se obtiene  $\frac{N^N}{N!} = e^N$

Recordando la aproximación de Stirling en forma exponencial, la función de partición para moléculas no confinadas,

$$q_t = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} v.e \quad \text{Ec. 7.34}$$

Esto determina que la entropía de moléculas no confinadas a un espacio  $v$  difiere de la correspondiente a moléculas confinadas en ese espacio en la cantidad  $Nk$ .

### Presión de un gas ideal monoatómico

Recordando que la presión en general se define como  $p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)$ , se cumple

$$p = NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T \quad \text{Ec. 7.35}$$

Como veremos, la única función de partición que depende del volumen es la de traslación. Las energías internas (rotación, vibración y electrónica) no dependen del volumen o de las dimensiones del sistema donde está confinado el sistema.

Con esta consideración, se verifica que

$$\left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V} \Rightarrow p = \frac{NkT}{V} \quad \text{Ec. 7.36}$$

### Energía interna de un gas ideal monoatómico

Como vimos,

$$U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

Luego, introduciendo la expresión para la función de partición traslacional (no hay movimientos internos debido a la rotación y la vibración en este caso),

$$U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} NkT \quad \text{Ec. 7.37}$$

### Entropía de un gas ideal monoatómico. Ecuación de Sackur-Tetrode

Vimos,

$$S = \frac{U}{T} + Nk \ln q = NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q = kT \left( \frac{\partial \ln q^N}{\partial T} \right)_V + k \ln q^N \Rightarrow$$

$$S = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k \ln Q - Nk \ln N + Nk = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k \ln \frac{Q}{N} +$$

Introduciendo la expresión para la función de partición traslacional,

$$S = Nk \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \ln \sqrt{\left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right)} \right] + \frac{5}{2} Nk$$

Luego, para un mol, la entropía absoluta molar será

$$S_m = R \ln V + C_v \ln T + \ln \frac{\sqrt{\left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right)}}{N_0} + \frac{5}{2} R \quad \text{Ec. 7.38}$$

Esta ecuación se puede escribir en términos de la presión del gas ideal, e expresando la masa de la molécula como  $M/N_0$ ,

$$S_m / J.K^{-1}.mol^{-1} = C_p \ln T - R \ln p + \frac{3}{2} \ln M - 9,686$$

Esta ecuación, para ser aplicada a gases monoatómicos requiere que se considere la contribución de los estados electrónicos. En general esta contribución se reduce a considerar el grado de degeneración  $g$  del estado electrónico de menor energía del gas. La ecuación se lleva deducida en 1912 por Sackur y Tetrode:

$$S_m / J.K^{-1}.mol^{-1} = R \ln g + C_p \ln T - R \ln(p/atm) + \frac{3}{2} R \ln(M/g.mol^{-1}) - 9,686$$

### Problema 7.1:

La entropía molar del magnesio en fase gaseosa a 1 atm de presión y 298 K se ha determinado a partir de medidas térmicas a 1 atm (considerando que  $S_m^\ominus = 0$  en el 0K). Su valor experimental es 147,65 J.K-1.mol-1. Recordando que el peso atómico del Mg es 24,32 y en su estado fundamental  $g=1$ , evaluar la  $S^\ominus$  a partir de la ecuación de Sackur-Tetrode.

$$S_m^\ominus / J.K^{-1}.mol^{-1} = R \ln 1 + 20,78 \ln 298 - R \ln 1 + 12,47 \cdot \ln(24,32) - 9,686 = 148,5$$

Este resultado es satisfactorio y convalida la tercera ley de la termodinámica.

### Función de partición rotacional de una molécula diatómica

La energía de una molécula diatómica considerada como un rotor rígido se expresa como

$$\varepsilon_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} = J(J+1) \cdot B;$$

Los símbolos y significados fueron discutidos en capítulos previos.

La función de partición rotacional se expresa

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{J(J+1) \cdot B}{kT}}; \quad \text{Ec. 7.39}$$

En esta ecuación se ha considerado el grado de degeneración de cada J-ésimo nivel.

Definiendo la temperatura rotacional  $\theta_r$ , y recordando que  $T > \theta_r$ , la sumatoria se puede aproximar a una integral, lo que permite hallar la expresión buscada

$$\theta_r = \frac{B}{k}; \Rightarrow q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \cdot e^{-J(J+1) \cdot \frac{\theta_r}{T}} \approx \frac{T}{\theta_r} \int_0^{\infty} e^{-J(J+1) \cdot \frac{\theta_r}{T}} d[J(J+1)] = \frac{T}{\theta_r} \quad \text{luego, } q_r = \frac{kT}{B} \quad \text{Ec. 7.40}$$

La contribución a la energía interna conduce al valor  $kT$ , compatible con el predicho por el principio de equipartición.

Sin embargo, al evaluar la entropía en moléculas diatómicas homonucleares del tipo A<sub>2</sub>, se presenta un inconveniente. En este caso, es necesario dividir la expresión previa por 2 para tener presente que frente a una rotación de 180° alrededor de un eje perpendicular al enlace internuclear se obtiene una configuración indistinguible de la primera.

En el caso de moléculas del tipo AB esto no se observa.

Sin embargo la situación se complica a medida que por rotación alrededor de ciertos ejes, se generan configuraciones indistinguibles. Este es el caso del amoníaco, donde por rotación de 120° alrededor del eje ternario de esta molécula se obtienen tres configuraciones indistinguibles. En este caso hay que dividir la expresión previa por 3.

Al número por el que hay que dividir la función de partición hallada se le denomina número de simetría y se le indica con la letra  $\sigma$ . Así

$$q_r = \frac{kT}{\sigma \cdot B} \quad \text{Ec. 7.41}$$

En la Tabla 7.1 se listan valores de  $\sigma$  para algunas moléculas sencillas.

**Tabla 7.1:** número de simetría para moléculas sencillas

molécula	HCl	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	Benceno	CH <sub>4</sub>
$\sigma$	1	2	2	3	12	12

### Función de partición rotacional de una molécula no lineal

En este caso, hay que considerar los tres momentos de inercia I<sub>A</sub>, I<sub>B</sub> e I<sub>C</sub> para cada uno de los grados de libertad. Cada uno de los términos que aparecen en la expresión de la función de partición rotacional tiene la forma

$$q_{rK} = \sqrt{\frac{kT}{B_K}} \quad \text{con } B_K = \frac{8 \cdot \pi^2 I_K kT}{h^2}$$

De esta manera la función de partición total tiene la forma

$$q_r = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \sqrt{\frac{kT}{B_A}} \sqrt{\frac{kT}{B_B}} \sqrt{\frac{kT}{B_C}} \quad \text{Ec. 7.42}$$

## Función de partición vibracional de una molécula diatómica

Para este tipo de molécula, la energía vibracional toma la forma  $\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2}) \cdot h\nu$ , luego la función de partición vibracional está dada por

$$q_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2}) \cdot \frac{h\nu}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2}) \cdot \frac{\theta_v}{T}} \quad \text{con} \quad \theta_v = \frac{h\nu}{k} \quad \text{Ec. 7.43}$$

La magnitud  $\theta_v$  se la conoce como temperatura vibracional. Para el caso de la molécula de  $\text{H}^{35}\text{Cl}(\text{g})$ , para la cual se conoce que  $\nu = 2990,946 \text{ cm}^{-1}$ , lo que permite calcular una temperatura vibracional  $\theta_v \cong 4306 \text{ K}$ . Este resultado indica que a temperatura ambiente la fracción de moléculas excitadas en el primer estado vibracional  $v=1$  es muy baja. En la Tabla 7.2 se evalúa la fracción de moléculas en el primer nivel excitado respecto del fundamental

**Tabla 7.2:** Fracción de moléculas en el primer nivel vibracional a distintas temperaturas

T/K	100	300	500	1000
N1/N0	~ 0	5,8x10-7	1.82x10-4	0,013

La función de partición vibracional toma la forma de una serie geométrica

$$q_v = e^{-\frac{\theta_v}{2T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \cdot \frac{\theta_v}{T}} = e^{-\frac{\theta_v}{2T}} \sum_{n=0}^{\infty} x^n \quad \text{con} \quad x = e^{-\frac{\theta_v}{T}}$$

La solución a la suma es

$$q_v = \frac{e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} \quad \text{Ec. 7.44}$$

Si  $T \ll \theta_v$ , se obtiene  $q_v = e^{-\frac{\theta_v}{2T}}$   
 Por el contrario, si  $T \gg \theta_v$ , se obtiene  $q_v = \frac{T}{\theta_v} e^{-\frac{\theta_v}{2T}}$

## Función de partición electrónica

En este caso, la función de partición electrónica  $q_e$  puede escribirse con referencia al estado electrónica fundamental.

$$q_e = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{-\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_0}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \left( g_0 + g_1 e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}} + \dots \right) \quad \text{Ec. 7.45}$$

En general, las transiciones electrónicas se observan en la región UV-visible, y esto implica que  $\Delta\varepsilon \gg kT$ . Por este motivo, la función de partición electrónica se reduce, en la mayoría de los casos, a considerar el primer término de la serie. En consecuencia

$$q_e = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \quad \text{Ec. 7.46}$$

La energía puede medirse desde el mínimo de la curva de energía potencial (tipo Morse) (ver Fig. 7.1),

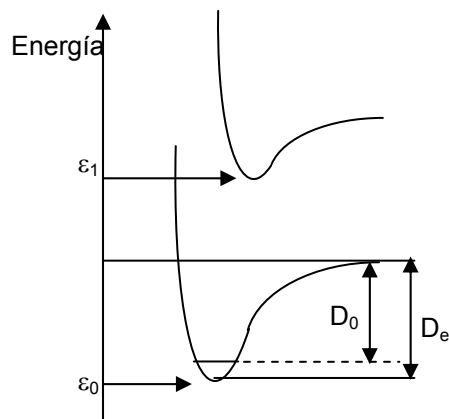


Fig. 7.1: Diagramas de energía potencial para interpretar la Ec. 7.47.

De esta forma, identificando  $\varepsilon_0 = -D_e$ , tendremos

$$q_e = g_0 e^{\frac{D_e}{kT}} \quad \text{Ec. 7.47}$$

Obsérvese que el producto

$$q_v q_e = \frac{e^{\frac{h\nu_e}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}} g_0 e^{\frac{D_e}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}} g_0 e^{\frac{D_e - \frac{h\nu_e}{2}}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}} g_0 e^{\frac{D_0}{kT}} \quad \text{Ec. 7.48}$$

Esta última forma será que emplearemos para expresar este producto. La misma será de utilidad en la siguiente sección.

## Funciones de partición y equilibrio químico

Consideremos la reacción química  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C$ . La condición de equilibrio químico exige que

$$\sum \nu_k \mu_k = 0 \quad \sum \nu_i \cdot \mu_i = 0 \quad \text{o,} \quad \gamma \mu_C - \alpha \mu_A - \beta \mu_B = 0$$

Donde  $\mu_i$  es el potencial químico de i-ésima especie y  $\nu_i$  su coeficiente estequiométrico en la reacción en considerada como ejemplo. Si ahora se introduce la expresión del potencial químico en término de la función de partición correspondiente a cada especie,

$$\sum \nu_k \ln \frac{q_k}{N_k} = 0 \Rightarrow \sum \ln \left( \frac{q_k}{N_k} \right)^{\nu_k} = 0$$

Esta ecuación contiene el núcleo para escribir la constante de equilibrio en términos de las funciones de partición. En efecto, recordando las propiedades de la función logaritmo,

$$\ln \prod_k \left( \frac{q_k}{N_k} \right)^{\nu_k} = 0 \Rightarrow \ln \prod_k N_k^{\nu_k} = \ln \prod_k q_k^{\nu_k}$$

Esta ecuación puede escribirse en términos de las concentraciones de moléculas,  $c_k = N_k/V$ . Luego,

$$\ln \prod_k \left( \frac{N_k}{V} \right)^{\nu_k} = \ln \prod_k \left( \frac{q_k}{V} \right)^{\nu_k}$$

Introduciendo la definición de  $K_c$  y recordando que se debe trabajar respecto del estado estándar,

$$K_c = \prod_k \left( \frac{c_k}{c^\ominus} \right)^{\nu_k} \quad \text{con} \quad c_k = \frac{N_k}{V} \Rightarrow \ln K_c \propto \ln \prod_k \left( \frac{q_k}{V} \right)^{\nu_k}$$

$$K_c = \prod_k [c_k^\ominus]^{\nu_k} \cdot \prod_k \left( \frac{q_k}{V} \right)^{\nu_k}$$

Ec. 7.49

Luego, si las concentraciones se expresan en unidades de moles.L-1 (molaridad),  $c^\ominus = 1M$ , se debe verificar que

$$c_k^\ominus = \frac{10^{-3}}{N_0} c^\ominus$$

Finalmente, la expresión que debe aplicarse es la siguiente

$$K_c = \prod_k \left[ \frac{10^{-3}}{N_0} c^\ominus \right]^{\nu_k} \cdot \prod_k \left( \frac{q_k}{V} \right)^{\nu_k}$$

Para la reacción elegida,

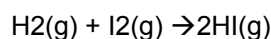
$$K_c = \prod_k \left[ \frac{10^{-3}}{N_0} c^\ominus \right]^{(\gamma - \alpha - \beta)} \cdot \frac{\left( \frac{q_C}{V} \right)^\gamma}{\left( \frac{q_A}{V} \right)^\alpha \left( \frac{q_B}{V} \right)^\beta}$$

Ec. 7.50

A continuación analizaremos algunos problemas de interés general.

### Problema 7.2:

Analicemos la reacción



Las funciones de partición para estas especies son

Especie	Funciones de partición a considerar
H2	$q_H = q_{tH} \cdot q_{eH}$
I2	$q_{I_2} = (q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e)_{I_2}$
HI	$q_{HI} = (q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e)_{HI}$

Para esta reacción, no hay cambio en el número de moles estequiométrico. Luego,

$$K_c = \frac{\left(\frac{q_{HI}}{V}\right)^2}{\left(\frac{q_{H_2}}{V}\right)\left(\frac{q_{I_2}}{V}\right)} = \frac{q_{HI}^2}{q_H q_{I_2}} = \frac{(q_{tHI} \cdot q_{rHI} \cdot q_{vHI} \cdot q_{eHI})^2}{(q_{tH_2} \cdot q_{rH_2} \cdot q_{vH_2} \cdot q_{eH_2})(q_{tI_2} \cdot q_{rI_2} \cdot q_{vI_2} \cdot q_{eI_2})} \quad \text{Ec. 7.51}$$

El análisis de las distintas contribuciones a la función de partición, en el que se el producto de las funciones de partición vibracional y electrónica para moléculas se escribe como indicáramos anteriormente, conduce a:

$$K_c = F_t \cdot F_r \cdot F_v \cdot F_{ve}$$

$$F_t = \frac{q_{tHI}^2}{q_{tH} q_{tI_2}} = \left(\frac{m_{HI}^2}{m_H \cdot m_{I_2}}\right)^{\frac{3}{2}}; \quad F_r = \frac{q_{rHI}^2}{q_{rH_2} q_{rI_2}} = \frac{\sigma_{H_2} \sigma_{I_2} \theta_{rH_2} \theta_{rI_2}}{\sigma_{HI}^2 \theta_{rHI}^2}$$

$$F_v = \frac{q_{vHI}}{q_{vH_2} q_{vI_2}} = \frac{\left(1 - e^{-\frac{\theta_{vH_2}}{T}}\right)\left(1 - e^{-\frac{\theta_{vI_2}}{T}}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{\theta_{vHI}}{T}}\right)^2}; \quad F_{ve} = \frac{\sigma_{eHI}}{\sigma_{eH_2} \sigma_{eI_2}} e^{-\frac{2h\nu_{eHI} - h\nu_{eH_2} - h\nu_{eI_2}}{2kT}} e^{-\frac{2\varepsilon_{0HI} - \varepsilon_{0H_2} - \varepsilon_{0I_2}}{kT}}$$

Luego

$$F_{ve} = \frac{\sigma_{eHI}}{\sigma_{eH_2} \sigma_{eI_2}} e^{-\frac{2h\nu_{eHI} - h\nu_{eH_2} - h\nu_{eI_2}}{2kT}} e^{-\frac{2D_{eHI} - D_{eH_2} - D_{eI_2}}{kT}} = \frac{\sigma_{eHI}}{\sigma_{eH_2} \sigma_{eI_2}} e^{-\frac{2D_{0HI} - D_{0H_2} - D_{0I_2}}{kT}}$$

Para evaluar los distintos términos se requiere la siguiente información

Especie	M/g.mol-1	$\sigma$	g	1021 B/J	$\Theta_r/K$	$\nu \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$	$\Theta_v/K$	D0/kJ.mol-1
H2	2,016	2	1	1,2086	92,32	132,4	6351,6	432,0618
I2	253,81	2	1	0,000742	0,53	6,424	308,2	148,53
HI	127,913	1	1	0,12776	9,75	69,24	3321,6	294,62

$$F_t = \frac{q_{tHI}^2}{q_{tH} q_{tI_2}} = \left(\frac{m_{HI}^2}{m_H \cdot m_{I_2}}\right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{M_{HI}^2}{M_H \cdot M_{I_2}}\right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{127,913^2}{2,016 \cdot 253,81}\right)^{\frac{3}{2}} = 180,819$$

$$F_r = \frac{q_{rHI}^2}{q_{rH_2} q_{rI_2}} = \frac{\sigma_{H_2} \sigma_{I_2} \theta_{rH_2} \theta_{rI_2}}{\sigma_{HI}^2 \theta_{rHI}^2} = \frac{2 \times 2 \cdot 132,4 \times 0,53}{1 \cdot 9,75^2} = 2,993$$

$$F_v = \frac{q_{vHI}}{q_{vH_2} q_{vI_2}} = \frac{\left(1 - e^{-\frac{6351}{T}}\right)\left(1 - e^{-\frac{308,2}{T}}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{3321,6}{T}}\right)^2} \cong 1$$

$$F_{ve} = \frac{\sigma_{eHI}}{\sigma_{eH_2} \sigma_{eI_2}} e^{\frac{2D_{0HI} - D_{0H_2} - D_{0I_2}}{kT}} = \frac{1}{1 \times 1} \exp\left(\frac{2 \times 294,62 - 148,54 - 432,062}{8,31 \times 10^{-3} \times 298}\right) = \exp\left(\frac{1039,5}{T}\right)$$

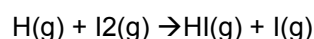
$$K_c = 180,819 \times 2,933 \times \exp\left(\frac{1035}{T}\right) = 530,3 \times \exp\left(\frac{1035}{T}\right)$$

Luego, a 298 K

$$K_c = 1,71 \times 10^3$$

### Problema 7.3:

Analice la reacción



Las funciones de partición para estas especies son

Especie	Funciones de partición a considerar
H	$q_H = q_{tH} \cdot q_{eH}$
I	$q_I = q_{tI} \cdot q_{eI}$
I <sub>2</sub>	$q_{I_2} = (q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e)_{I_2}$
HI	$q_{HI} = (q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e)_{HI}$

Para esta reacción, no hay cambio en el número de moles estequiométrico. Luego,

$$K_c = \frac{\left(\frac{q_{HI}}{V}\right) \left(\frac{q_I}{V}\right)}{\left(\frac{q_H}{V}\right) \left(\frac{q_{I_2}}{V}\right)} = \frac{q_{HI} q_I}{q_H q_{I_2}} = \frac{q_{tI} \cdot q_{eI}}{q_{tH} \cdot q_{eH}} \left( \frac{q_{tHI} \cdot q_{rHI} \cdot q_{vHI} \cdot q_{eHI}}{q_{tH_2} \cdot q_{rH_2} \cdot q_{vH_2} \cdot q_{eH_2}} \right)$$

La evaluación de las distintas funciones de partición requiere información espectroscópica y estructural. Una fuente importante de este tipo de información es el manual David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Version 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, la que se emplea en este análisis.

Especie	M/g.mol-1	$\sigma$	g	1021 B/J	$\Theta_r/K$	$v \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$	$\Theta_v/K$	D <sub>0</sub> /kJ.mol-1
H	2,016	-	1/2	--	--	--	--	--
I	126,905	-	3/2	--	--	--	--	--
I <sub>2</sub>	253,81	2	1	0,000742	0,53	6,424	308,2	148,53
HI	127,913	1	1	0,12776	9,75	69,24	3321,6	298,26

El análisis de las distintas contribuciones a la función de partición, en el que se el producto de las funciones de partición vibracional y electrónica para moléculas se escribe como indicáramos anteriormente, conduce a

$$K_c = F_t \cdot F_r \cdot F_v \cdot F_{v,e}$$

$$F_t = \frac{q_{tHI} q_{tI}}{q_{tH} q_{tI_2}} = \left( \frac{m_I \cdot m_{HI}}{m_H \cdot m_{I_2}} \right)^{\frac{3}{2}} = 505,47 \quad ; \quad F_r = \frac{q_{rHI}}{q_{rH_2}} = \frac{\sigma_{H_2}}{\sigma_{HI}} \frac{\theta_{rH_2}}{\theta_{rHI}} = \frac{2}{1} \frac{0,054}{9} = 0,012$$

$$F_v = \frac{q_{vHI}}{q_{vH_2}} = \frac{1 - e^{-\frac{\theta_{vH_2}}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{vHI}}{T}}} \approx 1 \quad ;$$



$$F_{ve} = \frac{e^{-\frac{\theta_{vH_2}}{2T}}}{e^{-\frac{\theta_{vH_2}}{2T}}} \frac{q_{eH} q_{eH}}{q_{eH} q_{eH}} = \frac{\sigma_{eH} \sigma_{eH}}{\sigma_{eH} \sigma_{eH}} e^{-\frac{\theta_{vH_2}}{2T}} e^{-\frac{\epsilon_{eH}}{kT}} = \frac{\sigma_{eH} \sigma_{eH}}{\sigma_{eH} \sigma_{eH}} e^{-\frac{D_{0H_2} - D_{0I_2}}{kT}}$$

$$g_{eH} = 1 \quad ; \quad g_{eH} = \frac{1}{2} \quad ; \quad g_{eH} = 2 \cdot \frac{3}{2} + 1 = 4 \quad ; \quad g_{eH} = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$$

$$F_{v,e} = 7,5373 \cdot 10^{14}$$

Luego

$$K_c = 9,1 \times 10^{15}$$

#### Problema 7.4:

Analice ahora la reacción  $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$

Las funciones de partición para estas especies son

Especie	Funciones de partición a considerar
H <sub>2</sub>	$q_{H_2} = (q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e)_{H_2}$
O <sub>2</sub>	$q_{O_2} = (q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e)_{O_2}$
H <sub>2</sub> O	$q_{H_2O} = (q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e)_{H_2O}$

En esta reacción, hay un cambio en el número de moles estequiométrico. Luego,

$$K_c = \frac{\left(\frac{q_{H_2O}}{V}\right)}{\left(\frac{q_{H_2}}{V}\right) \left(\frac{q_{O_2}}{V}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

El análisis de las distintas contribuciones las analizaremos por separado.:

$$\frac{q_{H_2}}{V} = \left(\frac{2\pi m_{H_2} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{T}{\sigma_{H_2} \theta_{rH_2}}\right) \left(1 - e^{-\frac{\theta_{vH_2}}{T}}\right)^{-1} \sigma_{eH_2} e^{\frac{D_{0H_2}}{kT}} = 2,80 \times 10^{32} e^{\frac{D_{0H_2}}{kT}} m^{-3}$$

$$\frac{q_{O_2}}{V} = \left(\frac{2\pi m_{O_2} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{T}{\sigma_{O_2} \theta_{rO_2}}\right) \left(1 - e^{-\frac{\theta_{vO_2}}{T}}\right)^{-1} \sigma_{eO_2} e^{\frac{D_{0O_2}}{kT}} = 2,79 \times 10^{36} e^{\frac{D_{0O_2}}{kT}} m^{-3}$$

$$\frac{q_{H_2O}}{V} = \left(\frac{2\pi m_{H_2O} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma_{H_2O}} \left(\frac{T}{\theta_{rA} \theta_{rB} \theta_{rC}}\right)^{\frac{1}{2}} \prod_{j=1}^3 \left(1 - e^{-\frac{\theta_{vH_2O}}{T}}\right)^{-1} \sigma_{eH_2O} e^{\frac{D_{0H_2O}}{kT}}$$

$$= 5,33 \times 10^{35} e^{\frac{D_{0H_2O}}{kT}} m^{-3}$$

La molécula de H<sub>2</sub>O no es lineal, y por lo tanto existen tres momentos de inercia principales (IA, IB e IC, que se traducen en tres términos para representar las contribuciones en la temperatura rotacional  $\theta$ .

Para completar el cálculo, se requiere de la siguiente

sustancia	Término espectroscópico	$\theta_r/K$	$\theta_v/K$	$D_0/kJ.mol^{-1}$
H2	1 $\Sigma_g$	85,31	6215	432,1
O2	3 $\Sigma_g$	2,07	2256	493,6
H2O	1 $\Sigma_g$	$\theta_rA = 40,1$ $\theta_rB = 20,9$ $\theta_rC = 13,4$	5360 5160 2290	917,6

La constante de equilibrio  $K_c$  calculada por esta vía puede convertirse en  $K_p$  (considerando que los gases se comportan idealmente), dividiendo por el factor

$$K_p = \left( \frac{c^\ominus RT}{N_0 \cdot p^\ominus} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot K_c = 4,55 \times 10^{-13} K_c$$

A 1000 K, el valor del  $\ln K_p$  calculado es 23,5 mientras que el valor experimental resulta 23,3. A 2000 K, el calculado es 8,52 comparado con el experimental 8,15.

La diferencia que puede observarse con el aumento de la temperatura se debe principalmente a que la aproximación empleada para separar como productos las funciones de partición y admitir que las partículas se comportan como rotores y osciladores armónicos dejan de ser válidos.

A bajas temperaturas, la predicción resulta ser adecuada y las diferencias con los valores experimentales caen dentro de los errores experimentales.

#### Problema 7.5:

Analicemos la reacción general  $A_2 \rightarrow 2A(g)$ . La energía del estado fundamenta de los átomos A se toma igual a cero y al formarse la molécula, esta se estabiliza en  $-D_e$ .

$$K_c = \frac{\left( \frac{q_A}{V} \right)^2}{\left( \frac{q_{A_2}}{V} \right)} = \frac{q_A^2}{V \cdot q_{A_2}} = \frac{(q_{tA} \cdot q_{eA})^2}{V \cdot (q_{tA_2} \cdot q_{vA_2} \cdot q_{eA_2})} = \frac{1}{V} F_t \cdot F_r \cdot F_v F_{v,e}$$

$$\text{Con, } F_t = 0,25 \quad ; \quad F_r = \frac{\sigma_{A_2} B_{A_2}}{kT} \quad ; \quad F_v \approx 1 \quad ; \quad F_{v,e} = \frac{\sigma_A^2 \sigma_{eA}^2}{\sigma_{A_2}} \frac{1}{\sigma_{A_2}} \frac{1}{e^{-\frac{\theta_{vA_2}}{2T}}} \frac{1}{e^{\frac{D_{eA_2}}{kT}}} = \frac{\sigma_A^2 \sigma_{eA}^2}{\sigma_{A_2} \sigma_{A_2}} e^{-\frac{D_{eA_2}}{kT}}$$

# CAPÍTULO 8

## Cinética química

### Introducción

El estudio de las reacciones químicas puede encararse desde el punto de vista termodinámico con el fin de establecer las condiciones en las cuáles estas pueden ocurrir en forma espontánea y no interesa conocer la evolución temporal de los mismos ni tampoco saber cómo es el conjunto de pasos asociados en esta transformación.

La cinética química, por el contrario estudia la velocidad de estas transformaciones y se preocupa por conocer el mecanismo de la reacción, es decir como son las etapas que llevan a los reactivos desde la condición de reactivos a la de productos, incluyendo un conocimiento tan detallado como sea posible sobre los posibles intermediarios que pueden formarse durante la reacción, así como conocer los factores que son relevantes y controlan la velocidad del proceso.

Los estudios asociados con la cinética de las reacciones químicas tienen importancia básica como aplicada. Desde el punto de vista fundamental, es relevante obtener información sobre todos los factores (tales como concentración de reactivos, productos, temperatura, presión, características y propiedades del medio donde se lleva a cabo la reacción, etc) que influyen sobre la velocidad de la reacción. Este conocimiento juega un papel relevante para el control cinético de distintos procesos en ciencias químicas, biológicas e ingenierías.

Para la comprensión detallada de los principios fundamentales sobre la que se sustenta la interpretación teórica de los procesos cinéticos, son necesarios los conocimientos discutidos en los capítulos previos sobre estructura molecular, espectroscopía y termodinámica estadística.

En los procesos termodinámicos, no es necesario conocer como el sistema evoluciona desde un estado a otro, pero si es relevante en la cinética química, ya que se requieren del conocimiento de los primeros en el tratamiento de conceptos cinéticos.

A grandes rasgos, la medida de un cambio termodinámico entre dos estados se puede llevar a cabo sin el conocimiento del mecanismo de una reacción ni de la velocidad a la ocurren estos procesos. En cinética química importan tanto la velocidad como el conocimiento de los pasos a través de los cuales ocurre el proceso.

La termodinámica y la termodinámica estadística aportan las herramientas para predecir valores de constantes de equilibrio a partir del análisis experimental como del conocimiento de la estructura molecular. En los estudios cinéticos, es posible evaluar la constante de velocidad, pero no siempre es posible obtener una buena descripción de las constantes de velocidad a partir de la estructura molecular.

Sin embargo, hay aspectos formales y no formales de la cinética química que deben ser considerados previamente antes de avanzar con el tema. Entre estos se deben considerar un conjunto de nociones básicas que incluyen que es una velocidad, que es una ley de velocidad, que es un mecanismo de reacción y que se entiende por reacciones elementales.

### Velocidad

Se entiende por velocidad de una reacción química a la medida del cambio de la concentración de las especies (reactivos o productos) por unidad de tiempo. Para la medida de la velocidad se requiere determinar de la concentración instantánea de las distintas especies, siendo muchas veces necesario conocer el perfil de las concentraciones de reactivos o productos como una función del tiempo.

La concentración de las especies participantes puede evaluarse por métodos químicos o físicos. En el primer caso, se hace necesaria la medida de la concentración deteniendo el proceso para su posterior tratamiento con técnicas analíticas convencionales (volumetría, gravimetría, cromatografía, etc). En el segundo tipo de análisis, se requiere que la concentración determinada sea proporcional a alguna propiedad física

fácil de medir, y que además sea una función lineal y sencilla de la concentración. Así es posible recurrir al empleo de técnicas tales como la espectrofotometría IR, UV-visible, UV, la espectrometría de rmn, epr, la espectrometría de masa, polarimetría, conductimetría, potenciometría, así como técnicas cromatográficas (HPLC, cromatografías de gases o combinadas, etc).

### Extensión o grado de avance de reacción ( $\xi$ ).

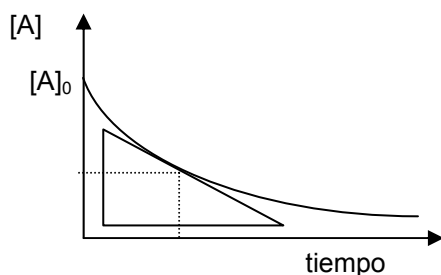
Dada una reacción



se entiende por grado de avance a la medida del número de moles de reacción por unidad de tiempo.

La velocidad de la reacción química indicada por la Ec. 8.1, puede evaluarse a partir de la medida con que A o B desaparecen o por la formación de C y/o de D. Si la concentración de A se expresa como [A] y esta se mide en función del tiempo, puede llegar a obtenerse un perfil de su evolución temporal como la que se indica en la Figura 8.1.

Por ejemplo, para una cinética  $A + 2B \rightarrow C$ , la velocidad a la que desaparece A es igual a la que aparece



**Figura 8.1:** La velocidad con que A desaparece puede evaluarse directamente midiendo la pendiente en cualquier punto de la curva que describe la evolución temporal de la concentración de A. La pendiente a la curva  $d[A]/dt$ , coincide con la pendiente de la recta tangente a la curva. Si en lugar de evaluar la evolución temporal de A se mide la de B o C, se observa que si los coeficientes estequiométricos son diferentes, los valores de las pendientes también lo son.

el producto C. A su vez cada vez que un mol de A reacciona, se consumen dos moles de B. En consecuencia, en la medida de los cambios de concentración debe prestarse atención a la estequiometría de la reacción.

La definición de velocidad de una reacción química se realiza en forma general sobre la base del grado de avance  $\xi$ .

Para hallar la expresión de la velocidad en términos de  $\xi$ , debe considerarse que el número de moles de la especie k-ésima en un instante de tiempo se expresa

$$n_k = n_k^0 + \nu_k \cdot \xi \quad \text{Ec. 8.2}$$

donde  $\nu_k$  es el coeficiente estequiométrico de esa especie, que se toma positivamente si la especie k-ésima es producto y negativa cuando es reactiva. Luego,

$$\frac{dn_k}{dt} = \nu_k \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad \text{Ec. 8.3}$$

La velocidad de la reacción se define como el número de moles de reacción que ocurren en la unidad de tiempo. Luego

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_k} \frac{dn_k}{dt} \quad \text{Ec. 8.4}$$

Por ejemplo, para la reacción  $A + 2B \rightarrow C$ ,

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{dn_C}{dt}$$

Esta definición de velocidad es independiente de la especie cuya concentración se monitorea en el experimento. Por lo tanto, para una reacción genérica como la indicada en la Ec. 8.1,

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{dn_D}{dt} \quad \text{Ec. 8.5}$$

### Medida de la velocidad de una reacción

La velocidad a la que tienen lugar las reacciones químicas abarca un amplio intervalo de órdenes de tiempo. Existen reacciones muy lentas que pueden estudiarse siguiendo el cambio de concentraciones en el tiempo con un cronómetro estándar como método convencional para monitorear la evolución temporal del proceso. Estas

son reacciones que ocurren en tiempos superiores desde varias decenas de minutos hasta horas, días o en escalas de tiempo superiores. Por otro lado, existen otras reacciones que son suficientemente rápidas y para las cuales los métodos convencionales no son aplicables y debe recurrirse al registro digital de los cambios de concentración como función del tiempo. En estos casos, las reacciones pueden iniciarse y completarse en tiempos muy breves, por ejemplo en segundos, milisegundos, microsegundos, o aún en escala de tiempos inferiores. Los desarrollos que se introdujeron en los últimos años permite acceder a estudios en el campo de la cinética y fotoquímicas a escalas de tiempo del orden del femtosegundo (1.10-15 s).

## Ley de velocidad

La velocidad de una reacción química puede ser modificada por variaciones en las concentraciones de reactivos y productos, por cambios en la temperatura, en la presión, por la fuerza iónica o la polaridad del medio si en la misma participan especies polares o iónicas en fase líquida, por efecto de superficies, etc.

Los procesos cinéticos pueden ocurrir en sistemas homogéneos o heterogéneos, aunque pueden existir contribuciones de la misma reacción en condiciones homogéneas y heterogéneas.

La ley de velocidad debe describir en forma precisa como estos factores influyen la velocidad del proceso. En general esta ley es una función del tipo  $F(c, T, P, I, V, A)$ , donde  $c$  representa todas las concentraciones que realmente afectan el proceso,  $T$  y  $P$  corresponden a la temperatura y presión,  $I$  a la fuerza iónica en caso de corresponder,  $V$  y  $A$  indican como el volumen del reactor y la superficie intervienen en esta ley. En general,

$$F(c, T, P, I, V, A) = v_{\text{homogéneo}} + v_{\text{heterogéneo}} \quad \text{Ec. 8.6}$$

La influencia del volumen del sistema y de la superficie, siempre resultan ser aditivas, de manera que

$$v_{\text{homogéneo}} + v_{\text{heterogéneo}} = V \cdot f_1(c, T, P, I) + A \cdot f_2(c, T, P) \quad \text{Ec. 8.7}$$

Con  $f_1$  y  $f_2$  se describen las contribuciones de procesos en fase homogénea y heterogénea.

En el caso de no existir ninguna influencia de la superficie del reactor, la ecuación de velocidad puede llevarse a formas más familiares para los químicos:

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_k} \frac{1}{V} \frac{dn_k}{dt} = f_1(c, T, P, I) \quad \text{Ec. 8.8}$$

Si el volumen de reacción no se modifica en el tiempo, entonces

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_k} \frac{dc_k}{dt} = f_1(c, T, P, I) \quad \text{Ec. 9.9}$$

donde  $c_k$  es la concentración en moles por unidad de volumen (expresada normalmente en unidades de molaridad  $M = \text{moles} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

El problema consiste en conocer la función  $f_1$  que en definitiva expresará la ley de velocidad.

*No existe una manera a priori que permita, a partir de la estequiometría de la reacción, conocer la ley de velocidad en reacciones complejas.* Sólo es posible en caso de reacciones que transcurren en una sola etapa como se discutirá en el siguiente punto. Esta consideración implica que para cualquier proceso general, la ley de velocidad debe obtenerse de un estudio sistemático y experimental de la cinética en estudio.

En la Tabla 8.1 se listan algunas leyes de velocidad experimental correspondientes a las reacciones que se indican a la izquierda

**TABLA 8.1:** Ejemplos de reacciones y sus leyes de velocidad experimental

reacción	ley de velocidad experimental
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$	$v = -d[\text{I}_2]/dt = k \cdot [\text{H}_2][\text{I}_2]$
$2 \text{HI}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$	$v = +d[\text{I}_2]/dt = k \cdot [\text{HI}]^2$
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$	$v = -d[\text{Br}_2]/dt = \frac{1}{2}d[\text{HBr}]/dt = v = k \cdot [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2} / \{1 + k' \cdot [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]\}$
$\text{ciclo-C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2(\text{g})$	$v = k \cdot \{\text{ciclo-C}_2\text{H}_6\}^2 / \{k' + k'' \cdot \{\text{ciclo-C}_2\text{H}_6\}\}$
Inversión de la sacarosa (S) en agua catalizada por ácidos (H <sup>+</sup> )	$v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{S}]$ con $n > 4$
$\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3/2\text{H}_2(\text{g})$ sobre wolframio	$v = k \cdot [\text{NH}_3]/[\text{H}_2]$

Los ejemplos listados en la Tabla 8.1 muestran que en la ley de velocidad pueden intervenir las concentraciones o presiones de reactivos y a veces las de reactivos y productos. En los casos que un reactivo y/o producto intervengan en la ley de velocidad dividiendo, se dirá que este inhibe la reacción.

## Orden de reacción

Considere una reacción genérica  $aA + bB \rightarrow cC$  por ejemplo. Si la ley de velocidad puede escribirse en la forma

$$v = k.[A]^{\alpha}.[B]^{\beta}.[C]^{\gamma} \quad \text{Ec. 8.10}$$

donde  $k$  indica la constante de velocidad del proceso estudiado y los exponentes  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  pueden ser mayores, menores que cero o aún fraccionarios. Se denominan órdenes parciales a los exponentes a los cuáles están elevadas las concentraciones. Esta definición es válida siempre y cuando la ley de velocidad adopte la forma indicada por la ecuación 8.10. A la suma de estos exponentes la define como el orden global de la reacción química. Es importante tener en cuenta que los órdenes parciales no siempre son coincidentes con los coeficientes estequiométricos, a menos que la reacción ocurra en un paso. En este caso la reacción se dice elemental y estos coeficientes estequiométricos son los órdenes parciales correspondientes. Pero, como veremos, que los órdenes parciales coincidan con los coeficientes estequiométricos no implica que se esté en presencia de una reacción elemental.

## Mecanismo de reacción y molecuidad

Las reacciones químicas evolucionan a través de una serie de etapas o canales de reacción desde la condición de reactivos a la de producto o productos. Se define como mecanismo a la sucesión de procesos, normalmente elementales, asociados a esta transformación. Si la reacción ocurre en una única etapa, se dirá que el mecanismo es simple. Esto implica que los reactivos pueden convertirse en productos en un único encuentro entre las moléculas de un reactivo.

*Se define como molecuidad al número de moléculas y/o átomos que participa en una reacción elemental.*

Así, para una reacción simple o elemental,  $A + B \rightarrow C$ , la ley de velocidad puede hallarse directamente a partir del conocimiento de los coeficientes estequiométricos. En este caso,  $v = k.[A][B]$ .

Si la reacción tiene lugar en varios pasos, la misma no es ya elemental, aunque cada uno de estos pasos así lo sean. El mecanismo es complejo. En estos sistemas, la ley de velocidad no puede evaluarse a partir de la lectura de los coeficientes estequiométricos asociados con la reacción en estudio.

Existe un hecho adicional, considere que la reacción sea de la forma  $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ , y la ley de velocidad adopte la forma  $v = k.[A_2][B_2]$ . Observe que los órdenes parciales coinciden con los coeficientes estequiométricos, sin embargo, debe señalarse que esto no garantiza que el proceso en cuestión corresponda a una reacción elemental.

Como regla de trabajo, puede resumirse que

- en una reacción elemental el orden de reacción u órdenes de reacción parciales coincide con la suma de sus coeficientes estequiométricos o con los coeficientes estequiométricos individuales respectivamente,
- si el orden de reacción global coinciden con la suma de los coeficientes estequiométricos y simultáneamente los órdenes parciales con los coeficientes estequiométricos individuales, no puede asegurarse que la reacción sea elemental,
- si los órdenes parciales y los coeficientes estequiométricos difieren, entonces la cinética tiene un mecanismo complejo.

Cuando el mecanismo es complejo, y en la reacción se generan intermediarios o se proponen intermediarios que no están ni al principio ni al final de la reacción (aunque en algunos casos estos puedan aislarse), el estudio cinético requiere que:

- se caractericen todas las etapas de la reacción
- se identifiquen y caractericen todos los intermediarios.

Debe tenerse en cuenta, que mientras la ley de velocidad es una formulación experimental, el mecanismo es siempre la mejor interpretación que se dispone con las herramientas de análisis disponibles. En otras palabras, la ley de velocidad es un hecho fáctico, que surge de la experiencia, pero el mecanismo es la mejor hipótesis para explicar este comportamiento experimental. Puede existir más de un mecanismo que puedan conducir a la misma ley experimental. La elección de la hipótesis del mecanismo debe apoyarse en la identificación y caracterización de todos los intermediarios posibles que se generan o producen en una reacción compleja. La hipótesis sobre un mecanismo puede ser rebatida o abandonada, si mejora la calidad de la información experimental y/o teórica.

En las últimas décadas se ha avanzado considerablemente en el empleo de técnicas experimentales y teóricas para el estudio de mecanismos, y existen muchos ejemplos sobre los cuales la naturaleza de los

intermediarios y su energética están muy bien comprendidas, quedando todavía un campo amplio de trabajo, estudio e investigación en reacciones complejas.

### Unidades de la constante de velocidad

Considere que la velocidad de reacción pueda escribirse como se propone en la Ec. 8.11,

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha \quad \text{Ec. 8.11}$$

Las unidades de la constante de velocidad dependen del orden de reacción, tal como se indica a continuación, donde la concentración se expresa en unidades de molaridad M y el tiempo en segundos. La unidad de velocidad siempre queda expresada en M.s-1. Luego,

orden	1	2	n
[k]	s-1	M-1.s-1	M-(n-1).s-1

### Determinación experimental del orden de una reacción química. Tiempo medio de reacción t1/2

Varios son los métodos para determinar el orden de reacción. Elegiremos la especie A como reactivo. Pueden citarse

#### a.- Prueba y error

En este caso, se supone a priori un orden de reacción, se integra la ecuación de velocidad y se compara el resultado de la predicción con el comportamiento experimental.

#### a1.- Cinética de primer orden

Considere la Ec. 8.11. Se dirá que la cinética es de primer orden si  $\alpha=1$ . La integración de esta ecuación conduce a la dependencia de la concentración esperable para este tipo de cinética (Figura 8.2),

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \Rightarrow d \ln[A] = -k \cdot dt \Rightarrow \ln[A] = \text{cte} - k \cdot t \quad \text{Ec. 8.12}$$

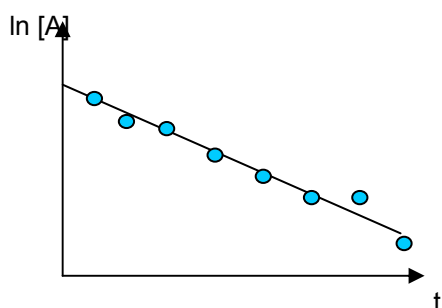


Figura 8.2

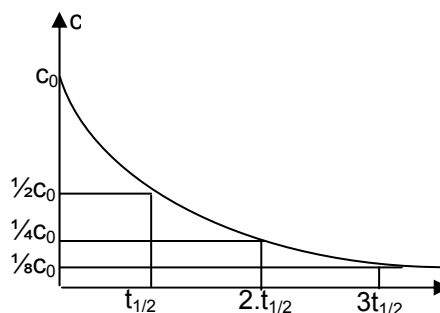


Figura 8.3

Si la hipótesis es válida, entonces debería observarse una dependencia lineal de los valores del logaritmo de las concentraciones del reactivo como función del tiempo. La cte de integración es el valor de la función cuando  $t = 0$ , es decir,  $\text{cte} = \ln c_{A0}$

De esta manera,  $\ln c_A / c_{A0} = -k \cdot t$ . La pendiente de la recta es la constante de velocidad  $k$  (Figura 2).

Se define como tiempo medio de reacción  $t_{1/2}$  al tiempo requerido para que la concentración inicial del reactivo se reduzca a la mitad de la inicial. Luego,  $t_{1/2} = \ln 2 / k$ .

La IUPAC define a  $t_{1/2}$  al tiempo requerido para que la concentración de reactivos alcance la media aritmética de los valores de las concentraciones iniciales y finales de equilibrio de un reactivo.

Si el reactivo se consume completamente, es la mitad de la inicial como se mencionara previamente.

El tiempo medio tiene significado en casos tales como:

1.- reacciones de primer orden.

2.- En reacciones con varios reactivos, cuando los mismos se encuentran en relación estequiométrica, de manera que la vida media de cada reactivo es la misma y puede ser llamado el tiempo medio de la reacción,

Si la concentración de los reactivos no es la estequiométrica, hay distintas vidas medias para los distintos reactivos y se dificulta la definición del tiempo medio de la reacción

En una cinética de primer orden, el tiempo medio es independiente de la concentración inicial.

Si se dispone de una traza del perfil de concentración de un reactivo en función del tiempo (Figura 3), es posible inducir en una primera aproximación si la cinética es de orden 1. Si se de la traza se evalúa el tiempo necesario para que la concentración se reduzca a  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{8}$ , etc. de la concentración inicial, los tiempos requeridos para alcanzar estos valores son  $t_{1/2}$ ,  $2.t_{1/2}$ ,  $3.t_{1/2}$  etc.

Si el análisis no coincide con el comportamiento experimental, deben ensayarse otros órdenes de reacción.

Este comportamiento es típico de procesos de primer orden. Se supone que la reacción es completa. En general, para garantizar el orden de una reacción dada es conveniente estudiarla en una escala de tiempo superior al menos tres tiempos medios.

Para una cinética de primer orden, la velocidad es invariante frente a transformaciones lineales de la concentración, en otras palabras, si X es una propiedad lineal de la concentración de la forma  $X = \chi \cdot c_A$ , donde  $\chi$  es la constante de proporcionalidad, entonces

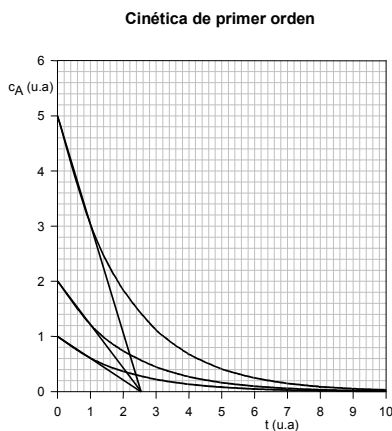
$$\frac{dX}{dt} = \chi \frac{dc_A}{dt} = \chi \cdot k \cdot c_A = k \cdot X \quad \text{Ec. 8.13}$$

La propiedad X puede ser la absorbancia **A** en cuyo caso, en el régimen en el que la ley de Lambert-Beer se cumple,  $A = \varepsilon \cdot l \cdot c_A$ , donde  $\chi = \varepsilon \cdot l$ . También X puede ser la conductividad eléctrica, que en soluciones diluidas es proporcional a las concentraciones de las especies iónicas, el ángulo de rotación de la luz polarizada, etc.

Si se evalúa la velocidad inicial sobre el perfil de concentración de una cinética de primer orden, y tangente se prolonga hasta  $c_A=0$ , la misma intercepta el eje de ordenadas al tiempo  $t_1=1/k$ . Este tiempo es independiente del valor de la concentración inicial. En efecto,

$$v_0 = - \left( \frac{dc}{dt} \right)_{t=0} = \frac{0 - c_{A,0}}{t_1 - 0} = k \cdot c_{A,0} \Rightarrow t_1 = \frac{1}{k}$$

En la Figura 8.4 puede apreciarse que la prolongación de la recta tangente a cualquiera de los perfiles de concentración, esta corta al eje de los tiempos en el mismo valor  $t_1$ .



**Figura 8.4:** Análisis de la recta tangente al origen, donde puede observarse que la intersección con el eje de las abscisas es único. Las concentraciones y los tiempos están en unidades arbitrarias.

Empleando las trazas de la Figura 8.4 estimar la  $k$  de velocidad de primer orden  $k$ . Además, empleando las trazas en esa figura, estima la velocidad instantánea  $v$  al tiempo  $t=2$  y verifique que estas pendientes son proporcionales a la concentración del reactivo A.

*En reacciones elementales,  $1/k$  mide el tiempo de vida media de la especie que se descompone.* El tiempo de vida media de una especie química es el requerido para que su concentración decaiga en un proceso de primer orden al valor  $1/e$  de su valor inicial. Desde el punto de vista estadístico, representa el tiempo medio en el que una especie se mantiene en un estado excitado.

En un sistema en el cual la concentración de la especie sigue una ley de primer orden, el tiempo de vida medio es la inversa de la suma de todas las constantes de velocidad pseudo-unimoleculares a través de los cuales decae. Cuando este término se emplea en procesos que no son de primer orden, la vida media depende de la concentración inicial de las especies, o un quencher, etc, y se le suele denominar "tiempo de vida medio aparente".



## a2.- Cinética de segundo orden

Si el análisis previo no puede describirse por una cinética de orden 1, puede proponerse otro orden, por ejemplo  $\alpha = 2$ . En este caso, la ley de velocidad toma esta forma y su integración es inmediata

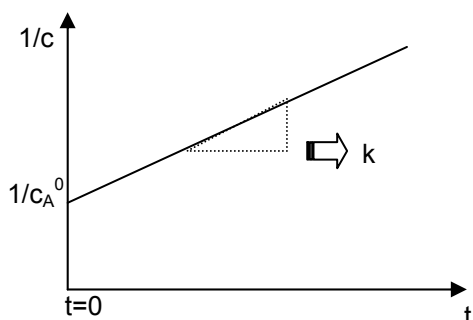
$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^2 \Rightarrow -\frac{dc_A}{c_A^2} = d\left(\frac{1}{c_A}\right) = k \cdot dt \Rightarrow \frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A,0}} + k \cdot t \quad \text{Ec. 8.14}$$

Si el sistema cumple con esta consideración, entonces, la representación de  $1/c_A$  versus el tiempo debe dar una recta de pendiente positiva e igual a la constante de velocidad  $k$ , tal como se esquematiza en la Figura 8.5.

Al tiempo medio de reacción, la concentración del reactivo debe ser la mitad de la inicial. Así,

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k \cdot c_{A,0}} \quad \text{Ec. 8.15}$$

A diferencia de los procesos de primer orden, en estos casos, el tiempo medio depende de la concentración inicial.



**Figura 8.5:** Representación de la inversa de la concentración como función del tiempo. La pendiente de esta recta permite evaluar el tiempo de vida media de esta reacción.

Al igual que lo indicado para las cinéticas de primer orden, las medidas de cambios de concentración en función del tiempo deben realizarse más allá de tres o cuatro tiempos medios. Si la reacción es muy compleja, a veces puede ser suficiente alcanzar a superar dos tiempos medios.

A diferencia de una cinética de primer orden, las cinéticas de segundo orden no son invariantes a transformaciones lineales entre una magnitud  $X$  y la concentración de  $c_A$ . Sea  $X = \chi \cdot c_A$ , luego

$$\frac{dX}{dt} = \chi \frac{dc_A}{dt} = \chi \cdot k \cdot c_A^2 = \frac{k}{\chi} X^2 \quad \text{Ec.8.16}$$

Si se evalúa la absorbancia  $A$  de una solución monitoreando la disminución de la concentración del reactivo en el tiempo, entonces  $A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c_A$ . Así,  $\chi = \varepsilon \cdot \ell$ . Por lo tanto

$$\frac{dA}{dt} = \varepsilon \cdot \ell \frac{dc_A}{dt} = \varepsilon \cdot \ell \cdot k \cdot c_A^2 = \frac{k}{\varepsilon \cdot \ell} A^2 \quad \text{Ec. 8.17}$$

Esto exige que para evaluar  $A$  se requiere del conocimiento detallado del espectro de absorción y del coeficiente de extinción a la longitud de onda de trabajo.

*Porqué conviene medir más de dos tiempos medios?* Imagine que se estudia una cinética de primer orden en una escala de tiempo menor que un  $t_{1/2}$ . La ecuación que debe analizarse es la siguiente

$$\ln c_A = \ln c_{A,0} - k \cdot t \Rightarrow c_A = c_{A,0} e^{-k \cdot t} = c_{A,0} e^{-\ln 2 \cdot t / t_{0,5}} \Rightarrow \frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A,0}} e^{k \cdot t}$$

Si  $\ln 2 \cdot t / t_{0,5} < 1$ , entonces es posible desarrollar la exponencial en serie de potencias,

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A,0}} e^{k \cdot t} = \frac{1}{c_{A,0}} (1 + k \cdot t + \dots)$$

Este simple ejemplo muestra que no puede distinguirse de un único grupo de medidas experimentales si la cinética es de primer o segundo orden, razón por lo que se aconseja medir más de dos tiempos por lo menos.

En general, el análisis por prueba y error tiene el inconveniente que se puede presentar en casos de mayor complejidad, por lo que otros métodos pueden ser adecuados de evaluar el orden de reacción son también aconsejables.

Si bien se han planteado el manejo en forma de gráficos de la información experimental con el fin de verificar u observar la evolución temporal pero la aplicación de herramientas del análisis de regresión son adecuadas y muchas veces aconsejables. Es importante señalar que es muy conveniente una combinación balanceada entre el análisis gráfico y estadístico.

**Problema 8.1:** La sustancia etilamina se descompone irreversiblemente a alta temperatura según la reacción  $C_2H_5NH_2(g) \rightarrow C_2H_4(g) + NH_3(g)$ . La cinética de esta reacción puede evaluarse a partir de medidas de presión realizadas en un reactor de volumen constante y a temperatura constante. A 500 °C, se introduce etilamina en un reactor y se mide la presión inicial  $P_0=55$  torr. A medida que la reacción tiene lugar, se produce un incremento en la presión por el incremento del número de moles. Así, se ha medido el incremento de presión como función del tiempo que se lista a continuación:

t/min	1	2	4	8	10	20	30	40
$\Delta P$ /Torr	5	9	17	29	34	47	52	53.5

En reacciones en fase gaseosa, admitiendo comportamiento ideal del vapor y siempre que exista un cambio en el número de moles, *al medirse siempre a la misma temperatura y a volumen constante*, debe esperarse una relación lineal entre la presión de la mezcla y la variación en la concentración de reactivo o producto.

Para la reacción considerada, si  $P(t)$  es la presión medida en el reactor de volumen  $V$  y a la temperatura  $T$ , por la ley de Dalton,  $P(t) = n(t) \cdot RT/V$ , donde  $n(t)$  es el número de moles totales. Llamando  $n_1$  a los moles de etilamina,  $n_2$  a los moles de amoníaco y  $n_3$  a los moles de eteno, entonces el número de moles totales  $n(t) = n_1 + n_2 + n_3$ , mientras que  $P(t) = P_1 + P_2 + P_3$ .

Si  $n_0$  es el número de moles iniciales y  $n$  es el número de moles de etilamina que se descompone, al tiempo  $t$ , se tendrá  $n_1 = n_0 - n$ ,  $n_2 = n$  y  $n_3 = n$

En consecuencia,  $n(t) = n_0 + n$ . En esta ecuación,  $n$  es el grado de avance de la reacción. Para la presión  $P(t)$  debe cumplirse

$$P(t) = (n_0 + n) \frac{RT}{V} = P_0 + \Delta P$$

$$\text{La velocidad de reacción se podrá expresar como, } v = -\frac{d[C_2H_5N]}{dt} = \frac{d[C_2H_4]}{dt} = \frac{d[NH_3]}{dt}$$

Como la concentración de reactivos está dada por  $c_1 = n_1/V$  y para los productos de reacción,  $c_2 = c_3 = n/V$ , entonces la velocidad puede expresarse en términos de las presiones de cualquiera de las especies presentes. Si se plantea que esta cinética sigue una ley de orden 1, entonces,  $-dP_1/dt = k \cdot P_1$ . Luego

$$v = -\frac{dP_1}{dt} = k \cdot P_1 \Rightarrow \ln \frac{P_1}{P_0} = k \cdot t \Rightarrow \ln \frac{P_0 - \Delta P}{P_0} = k \cdot t$$

Para el caso de una cinética de segundo orden se debe obtener

$$\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_0} = k \cdot t \Rightarrow \frac{P_0 - P_1}{P_1 P_0} = \frac{\Delta P}{P_0 \cdot (P_0 - \Delta P)} = k \cdot t$$

El análisis de la información experimental muestra que esta cinética es de primer orden

$$\ln \frac{P_0 - \Delta P}{P_0} = 0,092 \cdot (t / \text{min}) \quad r^2 = 0,9974$$

#### Determinación del orden de reacción a partir del tiempo medio de reacción

Considere una cinética con  $\alpha > 1$  y admita que la velocidad está dada por  $\frac{dc_A}{dt_0} = k \cdot c_A^2$

Como se analizó previamente, la integración de esta ecuación entre  $t=0$  y el tiempo  $t$  permite obtener

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = k \cdot t \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_{A,0}}$$

Ec. 8.18

Si el orden de reacción no es conocido, pero puede evaluarse el tiempo medio de reacción, entonces es fácil de verificar que se cumple

$$\frac{1}{c_A^{\alpha-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{\alpha-1}} = (\alpha - 1) \cdot k \cdot t \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{2^{\alpha-1}}{(\alpha - 1) \cdot c_{A,0}^{\alpha-1}}$$

Tomando logaritmo en ambos miembros de la igualdad,

$$\ln t_{1/2} = \ln \left( \frac{1}{k} \frac{2^{\alpha-1}}{(\alpha - 1)} \right) - (\alpha - 1) \cdot \ln c_{A,0} \quad \text{Ec. 8.19}$$

Midiendo tiempos medios de reacción a distintas concentraciones iniciales y representando  $\ln t_{1/2}$  versus  $\ln c_{A0}$ , debiera obtenerse una dependencia lineal de cuya pendiente se obtiene  $\alpha$  y de la ordenada al origen se evalúa la constante de velocidad.

### Problema 8.2:

Considere una reacción irreversible, donde se ha medido de un único perfil, el tiempo medio  $t_{1/2}$  y el tiempo requerido para que la concentración inicial se reduzca un 75% de la inicial ( $t_{3/4}$ ). Este es el caso de la descomposición de acetaldehído a 500°C, donde se obtuvo  $t_{1/2} = 665$  s y  $t_{3/4} = 1920$  para una carga inicial  $P_0 = 184$  torr. Halle el orden de reacción y estime la constante de velocidad.

Si la cinética es de primer orden, se debe cumplir la expresión ya deducida a partir de la Ec. 8.12. De esta forma

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

El tiempo necesario para que la concentración se reduzca a 3/4 de la concentración inicial implica que en el sistema está presente el 25% de la concentración inicial del reactivo,

$$\ln \frac{[A]_0}{4} = \ln [A]_0 - k \cdot t_{3/4} \Rightarrow t_{3/4} = \frac{\ln 4}{k} = 2 \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow t_{3/4} = 2t_{1/2}$$

Obsérvese que la relación de los tiempos experimental  $1920/665 \cong 2,89$ . Por lo tanto, esta cinética no puede ser de primer orden.

Si la cinética es de segundo orden se debe trabajar con la Ec. 8.18. De manera similar al análisis previo

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_{A,0}} \quad \text{y} \quad \frac{4}{c_{A,0}} - \frac{1}{c_{A,0}} = \frac{3}{c_{A,0}} = k \cdot t_{3/4} \Rightarrow t_{3/4} = 3 \frac{1}{k \cdot c_{A,0}} \quad \text{luego} \quad t_{3/4} = 3 \cdot t_{1/2}$$

Esta relación es cercana al valor experimental, por lo que se puede concluir que la cinética es de segundo orden.

### Determinación del orden de reacción a partir de medidas de la velocidad inicial

Considere la reacción  $aA + bB \rightarrow \text{Productos}$ . Si la velocidad de esta reacción toma la forma

$$v = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \quad \text{Ec. 8.20}$$

La determinación del orden de reacción puede realizarse midiendo las velocidades iniciales  $v_0$ . *Este método es adecuado si no existe un período de inducción en la reacción.* Se entiende por período de inducción al tiempo que transcurre sin que la reacción haya tenido lugar desde el momento de la mezcla de reactivos. Este período depende de varios factores y puede variar de sistema a sistema.

Si se conocen las concentraciones iniciales de reactivos (y/o productos, hecho que de particular importancia cuando la ley experimental depende de sus concentraciones), la velocidad inicial para el caso indicado previamente será

$$v_0 = k \cdot c_{A,0}^\alpha \cdot c_{B,0}^\beta \quad \text{Ec. 8.21}$$

Es importante evaluar con precisión la tangente al origen para determinar  $v_0$ . Este método permite determinar los órdenes parciales. Si se fija la concentración inicial de uno de los componentes (por ejemplo,  $c_{B0} = \text{cte}$ ) y se mide la velocidad inicial para distintas concentraciones iniciales del otro componente ( $c_{A0}$  variable), la ley de velocidad puede reescribirse como

$$v_0 = k_{ap} \cdot c_{A,0}^\alpha \quad \text{con} \quad k_{ap} = k \cdot c_{B,0}^\beta$$

donde  $k_{ap}$  es una constante de velocidad aparente, definida en este caso como  $k \cdot (c_{B0})^\beta$ . La representación doble logarítmica

$$\ln v_0 = \ln k_{ap} + \alpha \cdot \ln c_{A,0} \quad \text{con} \quad \ln k_{ap} = \ln k + \ln c_{B,0}^\beta \quad \text{Ec. 8.22}$$

Este procedimiento debe mostrar una dependencia lineal de cuya pendiente se obtiene el orden parcial  $\alpha$ . La inversión del procedimiento, variando la concentración  $c_{B0}$  a  $c_{A0}$  constante, permite obtener  $\beta$ . El análisis de la ordenada al origen permite obtener la constante de velocidad.

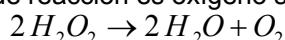
Las ventajas y desventajas de este método de medida del orden de reacción pueden resumirse de la siguiente manera:

- Es conveniente en cinéticas complejas debido a la presencia de reacciones laterales o varias etapas
- Al no ser necesario la integración de la ley de velocidad se evita trabajar con expresiones de complejidad variable
- Puede estudiarse el efecto de productos o potenciales intermediarios en la velocidad del proceso, incorporándolos en el sistema al comienzo de la reacción.
- El mayor inconveniente es el número de experimentos que deben llevarse a cabo para hallar la ley de velocidad, y a la vez se requiere un experimento muy controlado para obtener perfiles de concentración para un nivel bajo de conversión de reactivos en productos.

*Este método es conveniente en el estudio de reacciones enzimáticas, donde se evalúa la velocidad inicial.*

### Problema 8.3

Considere el siguiente ejemplo, que corresponde a la descomposición catalizada del peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). Como el producto de reacción es oxígeno según el proceso



La velocidad del proceso puede monitorearse midiendo la producción de este gas. Existen complejos macrocíclicos de Fe(III) que pueden actuar como catalizadores. La concentración de protones juega un papel importante en estos procesos, así como la concentración de la sal de Fe(III). Esta reacción conforma un proceso Fenton, que es base para una de las tecnologías de destrucción de materia orgánica y/o contaminantes en efluentes industriales. La información que se presenta en la siguiente corresponde a las velocidades iniciales para distintas concentraciones iniciales de las especies presentes en el sistema, a saber,  $H_2O_2$ , el complejo de Fe(III) y su contraión acetato  $[Fe(\text{macrociclo})AcO_3]$ , y  $H^+$ . Las velocidades iniciales para distintas concentraciones se listan en la Tabla 8.2. En esta lista se han indicado las concentraciones iniciales que se modifican manteniendo las restantes constantes. De la misma puede observarse que el aumento

- de la concentración del macrociclo de Fe(III) trae aparejado un incremento proporcional en la velocidad inicial,
- el aumento de la concentración de peróxido de hidrógeno, la velocidad se incrementa en forma prácticamente cuadrática en  $H_2O_2$ .
- el aumento del pH va acompañado con una disminución de la velocidad inicial, y se observa el mismo efecto con el aumento de la concentración de acetato (que proviene del ácido acético para ajustar el pH y como contraión del macrociclo).

Tabla 8.2: Efecto de las concentraciones iniciales en un proceso tipo Fenton

Corrida	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> /M	[Fe <sup>3+</sup> ] <sub>0</sub> /M	[H <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> /M	3.[AcO <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> /M	10 <sup>3</sup> .v <sub>0</sub> /M-1s-1	10 <sup>3</sup> .k/s-1
1	0.18	0.41	2.45	0.05	54	5.0
2	0.18	0.74	2.45	0.05	85	4.4
3	0.18	1.36	2.45	0.05	160	4.5
4	0.12	0.66	2.45	0.05	37	5.0
5	0.18	0.66	2.45	0.05	78	4.5
6	0.36	0.66	2.45	0.05	306	4.5
7	0.18	0.66	1.00	0.05	191	4.9
8	0.18	0.66	2.45	0.05	86	4.8
9	0.18	0.66	11.5	0.05	24	6.5
10	0.18	0.66	2.45	0.02	233	5.2
11	0.18	0.66	2.45	0.05	86	4.8
12	0.18	0.66	2.45	0.17	26	4.9

En consecuencia, puede verificarse que la ley de velocidad  $v_0 = k \cdot [Fe(III)]_0 \cdot [H_2O_2]_0^2 [H^+]^{-1} [AcO^-]^{-1}$   
 En la última columna de la Tabla 8.2 se listan las constantes de velocidad calculadas a partir de este análisis.

### Reducción del orden de reacción global. Cinéticas de seudoprimer orden

De manera similar a situaciones previas, considere una cinética cuya ley de velocidad es la dada por la Ec. 8.20.

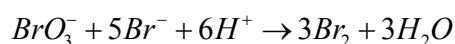
Si se trabaja en exceso de uno de los reactivos de manera tal que su consumo no implique cambios significativos en su concentración, entonces esta puede tomarse constante y el orden global se reduce al de la otra especie en defecto. Si el sistema se prepara de manera tal que  $c_{A0} \ll c_{B0}$ , y de manera que la concentración del compuesto B al tiempo t no habrá sufrido una variación importante de modo que  $c_B(t) \approx c_{B0}$ , entonces, la ley experimental adopta la forma

$$v = k_{ap} \cdot c_A^\alpha \quad \text{con} \quad k_{ap} = k \cdot c_B^\beta \quad \text{Ec. 8.23}$$

El análisis de los perfiles de concentración de la especie en defecto permitirá obtener el orden parcial en la misma.

Ejemplos de este tipo de situaciones pueden ser los siguientes:

Ejemplo 1: La reacción entre  $BrO_3^-$  y  $Br^-$  en medio ácido, para generar  $Br_2$ .



La ley de velocidad experimental es

$$v = k \cdot [BrO_3^-] \cdot [Br^-] \cdot [H^+]^2$$

El orden global es 4, pero si se trabaja en condiciones donde las relaciones de concentraciones iniciales fuesen

$$[H^+]_0 \approx 1000 \cdot [BrO_3^-]_0 \quad \text{y} \quad [Br^-]_0 \approx 300 \cdot [BrO_3^-]_0$$

y se deja que la reacción se lleva hasta desaparición estequiométrica de bromito, se observa que las concentraciones finales de las especies en exceso son

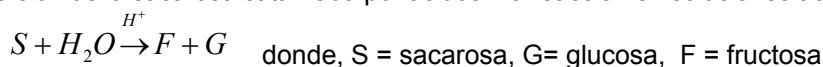
$$[H^+]_{t \rightarrow \infty} \approx 994 \cdot [H^+]_0 \quad \text{y} \quad [Br^-]_{t \rightarrow \infty} \approx 295 \cdot [Br^-]_0$$

Estos cambios de concentración corresponden respectivamente a una disminución del 0,4% y un 1,7% de la inicial en protones y bromuros. En consecuencia, en el análisis cinético, la velocidad puede expresarse (con una precisión del orden o menor que el error experimental en las determinaciones), como

$$v = k_{ap} \cdot [BrO_3^-] \quad \text{con} \quad k_{ap} = k \cdot [Br^-] \cdot [H^+]^2$$

Esta reacción se dice de seudoprimer orden en bromito.

Ejemplo 2: Inversión de la sacarosa catalizada por ácidos. La reacción en soluciones acuosas es la siguiente



La ley experimental es  $v = -\frac{d[S]}{dt} = k_{ap} \cdot [S]$

La reacción es de seudoprimer orden en sacarosa, ya que  $k_{ap}$  depende tanto de la concentración de protones (catalizador, que no se consume en la reacción) y del la concentración de agua.

El estudio detallado de  $k_{ap}$  con la concentración de protones muestra que a concentraciones no muy elevadas de sacarosa en soluciones acuosas, la cinética es de orden 1 en protones. La determinación del orden de reacción parcial en agua requiere trabajar con medios no acuosos, donde sin cambio en el mecanismo de la reacción, la concentración de agua pueda ser regulada externamente. En general esto es posible regulando el agregado de ácido que se prepara en soluciones acuosas. La constante de velocidad experimental  $k_{ap} = k \cdot [H^+] \cdot [H_2O]^n$ , con  $n \geq 4$ . La constante k no implica una constante de velocidad de un proceso único en el mecanismo de la reacción, sino que puede ser la combinación de varias constantes de velocidad y aún de constantes de velocidad y de equilibrio, dependiendo del análisis detallado de la información experimental o de las hipótesis implícitas en el mecanismo de esta reacción.

Ejemplo 3: En el estudio de una cinética catalizada por enzimas, a partir de medidas de velocidades iniciales cuando un sustrato S cuya concentración inicial es  $[S]_0$  se pone en contacto con un enzima cuya concentración total es  $[E]_0$ , se observa que la ley de velocidad obedece a la expresión conocida como ecuación de Michaelis-Menten:

$$v_0 = k \cdot \frac{[S]_0 \cdot [E]_0}{K_M + [S]_0} \quad \text{Ec. 8.24}$$

A  $K_M$  se la denomina la constante de Michaelis-Menten. Por otro lado, se define como velocidad máxima a aquella que sólo depende de la concentración del enzima. Si  $[S]_0 > K_M$ , la velocidad inicial toma la forma

$$v_{\text{máx}} = k \cdot [E]_0$$

Por lo tanto, 
$$v_0 = \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0} v_{\text{máx}}$$

$K_M$  representa la concentración del sustrato para la cual la velocidad inicial es la mitad de la velocidad máxima.

Es interesante observar que el orden de esta reacción depende de la forma en que se diseña el experimento. Tenemos dos casos

Caso 1: Primer orden en el sustrato  $K_M > [S]_0$  y  $v_0 = \frac{[S]_0}{K_M} v_{\text{máx}}$

Caso 2: Orden cero en el sustrato  $K_M < [S]_0$  y  $v_0 = v_{\text{máx}}$

El comportamiento experimental de la velocidad inicial se muestra en las Figuras 8.6a y 8.6b

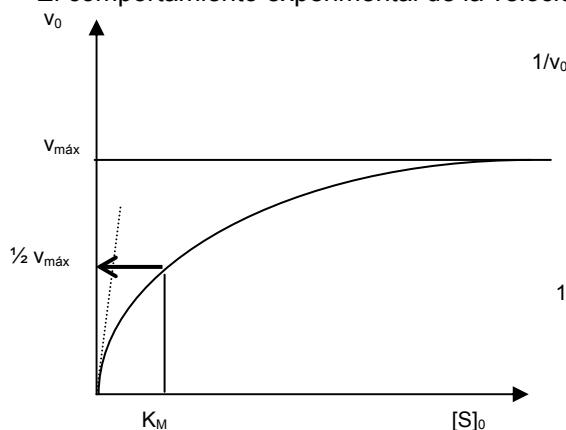


Figura 8.6a. Comportamiento de  $v_0$  vs  $[S]_0$

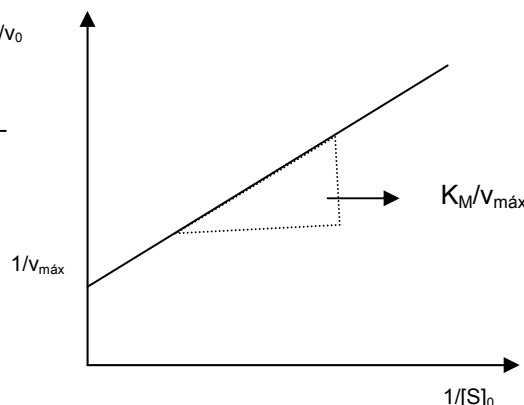


Figura 8.6b: doble recíproca de  $v_0$  y  $[S]_0$

La Figura 8.6b muestra que si la ecuación de Michaelis-Menten se reordena, la inversa de las velocidades iniciales y de las concentraciones iniciales del sustrato debe mostrar una dependencia lineal. De este tipo de gráfico, llamado de doble recíproca, permite estimar  $K_M$  y  $v_{\text{máx}}$ .

### Integración de ecuaciones de velocidad de segundo orden

Considere nuevamente la reacción  $aA + bB \rightarrow \text{Productos}$ , que obedece a una ley cinética de segundo orden:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \quad \text{Ec. 8.25}$$

Debe considerarse que si los coeficientes estequiométricos  $a$  y  $b$  fuesen unitarios y coincidentes con el orden parcial en cada especie en esta ley, esto no es garantía que esta sea una reacción elemental. Por el contrario, si la reacción es elemental, puede afirmarse que los órdenes parciales deben coincidir con los coeficientes estequiométricos.

La integración de esta ley puede realizarse sin mayores dificultades. Sin embargo, desde el punto de vista práctico puede diagramarse el experimento para que el manejo de la información sea siempre la más sencilla.

Llamando  $x$  a la cantidad de moles que reaccionaron, se tendrán las siguientes relaciones

$$[A] = [A]_0 - x \quad \text{y} \quad [B] = [B]_0 - \frac{b}{a} \cdot x$$

donde  $b \cdot x/a$  representa la fracción de moles de la especie B que reaccionan al mismo tiempo. Dependiendo del mecanismo de la reacción, pueden presentarse las siguientes situaciones:

**Caso 1:** Para la reacción indicada, la situación menos frecuente puede presentar la siguiente ley

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)^2$$

Si este es el comportamiento observado independientemente del diseño del experimento, puede afirmarse que la cinética no es elemental y la integración conduce a la Ec. 8.18.

**Caso 2:** Para la reacción indicada,  $-\frac{dx}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] = k([A]_0 - a \cdot x)([B]_0 - b \cdot x)$

Aquí,  $x$  es el grado de avance, de manera que el número de moles que reaccionaron son  $a \cdot x$  para la especie A y  $b \cdot x$  para la especie B. Si alguno de los coeficientes estequiométricos es distinto de la unidad, ya puede afirmarse que la cinética es compleja. Si ambos fuesen unitarios, no puede afirmarse que la reacción sea elemental.

La integración de esta ecuación puede realizarse considerando las siguientes situaciones relacionadas con el diseño de la experiencia:

a.- a partir de la mezcla de cantidades estequiométricas de A y B, es decir  $[A]_0 = \frac{b}{a}[B]_0$

En este caso, la ley se reduce a la forma descrita en el caso 1 y la integración es inmediata. En efecto,

$$-\frac{dx}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] = k([A]_0 - a \cdot x) \left( \frac{b}{a}[A]_0 - b \cdot x \right) = k \frac{b}{a} ([A]_0 - a \cdot x) \cdot ([A]_0 - a \cdot x) = k \frac{b}{a} ([A]_0 - a \cdot x)^2 = k \frac{a}{b} ([B]_0 - b \cdot x)^2$$

$$-\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot b \cdot ([A]_0 - a \cdot x)^2 = k \cdot b \cdot [A]^2 \quad \text{o en su lugar} \quad -\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k \cdot a \cdot ([B]_0 - b \cdot x)^2 = k \cdot a \cdot [B]^2$$

b.- trabajando en exceso de un reactivo, por ejemplo,  $[B]_0 \gg [A]_0$ . Luego,  $-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot b \cdot [B]_0 \cdot [A]$ , Esta es una ley de pseudoprimer orden (Ver Ec, 8.23)

c.- trabajando en condiciones tales que  $[A]_0 \neq \frac{b}{a}[B]_0$  Ahora,  $-\frac{dx}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] = k([A]_0 - a \cdot x)([B]_0 - b \cdot x)$   
En este caso, se debe proceder así

- Separar las variables

$$-\frac{dx}{([A]_0 - a \cdot x)([B]_0 - b \cdot x)} = k \cdot dt$$

- Aplicar el método de integración por fracciones simples

$$\frac{1}{([A]_0 - a \cdot x)([B]_0 - b \cdot x)} = \frac{M}{([A]_0 - a \cdot x)} + \frac{N}{([B]_0 - b \cdot x)}$$

$$\frac{1}{([A]_0 - a \cdot x)([B]_0 - b \cdot x)} = \frac{M}{([A]_0 - a \cdot x)} + \frac{N}{([B]_0 - b \cdot x)} = \frac{M([B]_0 - b \cdot x) + N([A]_0 - a \cdot x)}{([A]_0 - a \cdot x)([B]_0 - b \cdot x)}$$

Luego, del numerador,

$$M([B]_0 - b \cdot x) + N([A]_0 - a \cdot x) = 1 \Rightarrow M[B]_0 + N[A]_0 - x \cdot (b \cdot M + a \cdot N) = 1$$

De esta expresión se puede obtener.

$$M[B]_0 + N[A]_0 = 1 \quad \text{y} \quad -(b \cdot M + a \cdot N) = 0 \Rightarrow N = -\frac{b}{a}M \Rightarrow M \cdot ([B]_0 - \frac{b}{a}[A]_0) = 1$$

- Se reemplazan estas expresiones para M y para N en la ecuación a integrar,

$$\frac{dx}{([A]_0 - a \cdot x)([B]_0 - b \cdot x)} = \frac{M \cdot dx}{([A]_0 - a \cdot x)} + \frac{N \cdot dx}{([B]_0 - b \cdot x)} \Rightarrow \frac{1}{(a \cdot [B]_0 - b \cdot [A]_0)} \left[ \frac{a \cdot dx}{([A]_0 - a \cdot x)} - \frac{b \cdot dx}{([B]_0 - b \cdot x)} \right] = -k \cdot dt$$

La integración es inmediata, pues ahora se trabaja con sumas de términos sencillos,

$$\int_0^t \frac{a \cdot dx}{([A]_0 - a \cdot x)} - \int_0^t \frac{b \cdot dx}{([B]_0 - b \cdot x)} = -\ln \frac{([A]_0 - a \cdot x)}{[A]_0} + \ln \frac{([B]_0 - a \cdot x)}{[B]_0} = -k \cdot (a \cdot [B]_0 - b \cdot [A]_0) \cdot t$$

Reordenando,

$$\ln \frac{([A]_0 - a \cdot x)}{([B]_0 - a \cdot x)} + \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} = k \cdot (a \cdot [B]_0 - b \cdot [A]_0) \cdot t \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[B]} = \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} + k \cdot (a \cdot [B]_0 - b \cdot [A]_0) \cdot t \quad \text{Ec. 8.26}$$

Representado  $\ln(cA/cB)$  en función del tiempo debe obtenerse una dependencia lineal, cuya pendiente contiene la constante de velocidad  $k$ .

### Reacciones de orden cero y fraccionarios

Las reacciones de orden cero deben ser independientes de la concentración. En el caso de reacciones enzimáticas, a concentraciones iniciales del sustrato superior a la constante de Michaelis-Menten, donde la cinética se vuelve de orden cero en esa especie, aunque tiene orden 1 respecto de la concentración total del enzima. El enzima al ser un catalizador no cambia su concentración.

También, en exceso de reactivo, la cinética puede adoptar la forma de una ley de pseudo-orden cero. Ejemplo de este tipo de reacciones es la bromación de acetona en exceso de acetona.

Cualquiera sea el caso, en una cinética de orden cero, la integración de la ley de velocidad permite obtener la siguiente ecuación para la concentración de reactivo:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \Rightarrow [A] = [A]_0 - k \cdot t$$

Existen reacciones para las cuales el orden parcial o total es fraccionario. Por ejemplo, para una cinética de orden 1/2 en el reactivo,

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^{1/2} \Rightarrow [A]^{1/2} = [A]_0^{1/2} - \frac{1}{2} k \cdot t$$

Si la concentración es una función lineal de una propiedad  $X = \chi \cdot c$ , entonces debe verificarse la siguiente relación a partir de la medida de  $X$ ,

$$[X - X_\infty]^{1/2} = [X_0 - X_\infty]^{1/2} - \frac{1}{2} k \cdot t$$

Este caso requiere conocer el valor de la magnitud  $X$  al final de la reacción.

### Autocatálisis

Para una reacción  $A + B \rightarrow P + Q$ , cuya ley de velocidad sea  $-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A][P]$

sugiere un proceso autocatalítico. La autocatálisis es importante en reacciones oscilantes. Un mecanismo posible para justificar esta ley es el siguiente (a)  $B + P \rightarrow C$  (b)  $C + A \rightarrow 2P + Q$ . Este mecanismo muestra que la velocidad se incrementa con la concentración de  $P$  y si esta sustancia no está presente, la reacción no se inicia. Para el caso en los que se prepare un sistema donde se conocen las concentraciones iniciales de  $A$  y  $P$ , entonces,

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0 + [P]_0 - [A]} = -k \cdot ([A]_0 + [P]_0) \cdot t + \ln \frac{[A]_0}{[P]_0} \Rightarrow [A] = \frac{([A]_0 + [P]_0) \frac{[A]_0}{[P]_0} \exp\{-k \cdot ([A]_0 + [P]_0) \cdot t\}}{1 + \frac{[A]_0}{[P]_0} \exp\{-k \cdot ([A]_0 + [P]_0) \cdot t\}}$$

### Métodos para la evaluación de la lectura a tiempo inicial e infinito (lectura de punto final)

En estudios de cinética química siempre se requiere del conocimiento del valor de la propiedad relacionada con la concentración al tiempo inicial y al tiempo final. Sin embargo, pueden existir razones de tipo de diseño de experimento, presencia de reacciones lentas secundarias, alcance del instrumento o dificultades en la definición de línea de base del equipo empleado entre otras posibles razones que dificulten el conocimiento del valor de la propiedad al tiempo final. Por este motivo, es posible recurrir a procedimientos de análisis de datos que permitan obtener la lectura deseada. El uso adecuado de la regresión no lineal permite resolver este tipo de problemas.

Existen otros métodos que pueden ensayarse y que son adecuados para tratar distintos tipos de cinéticas. Estos métodos pueden ser aplicados al estudio de reacciones complejas en el marco de cualquier regresión numérica.



Considere una propiedad X que es proporcional a la concentración como ya se ha planteado previamente, es decir,  $X = \chi \cdot c$ . Si la cinética es de primer orden, no importa el conocimiento del factor  $\chi$  para el conocimiento de k. En este caso, el valor de la propiedad al tiempo t es

$$X(t) = X_{\infty} + (X_0 - X_{\infty}) \cdot \exp(-k \cdot t)$$

Pero la evaluación de la constante k requiere de la medida del valor de la propiedad de X al tiempo  $t=0$  y al final de la reacción.

Es posible remontar este problema. Si se mide la propiedad al tiempo  $t+\tau$ , entonces el valor de la propiedad a este tiempo está dada por

$$X(t+\tau) = X_{\infty} + (X_0 - X_{\infty}) \cdot \exp[-k \cdot (t+\tau)]$$

Si  $X(t+\tau)$  se le resta a  $X(t)$ , se obtiene

$$X(t) - X(t+\tau) = (X_0 - X_{\infty}) \cdot \{\exp(-k \cdot t) - \exp[-k \cdot (t+\tau)]\} = (X_0 - X_{\infty}) \cdot \{1 - \exp[-k \cdot \tau]\} \exp(-k \cdot t)$$

Si  $\tau$  se elige sobre la base de dos o tres tiempos medios, entonces,

$$\Delta X(t) = C \cdot \exp(-k \cdot t) \quad \text{con} \quad C = (X_0 - X_{\infty}) \cdot \{1 - \exp[-k \cdot \tau]\}$$

Representando  $\ln |\Delta X(t)|$  (pues  $\Delta X(t)$  ser menor a cero) como función del tiempo se obtiene una dependencia lineal, siempre que la cinética sea de primer orden. Este método no requiere del conocimiento exacto de valor de  $X_0$  o de  $X_{\infty}$ . Este método fue desarrollado por E.A. Guggenheim.

Otra variante de este procedimiento consiste en reagrupar términos para obtener la siguiente ecuación basada en una ley de primer orden

$$X(t) = X_{\infty} \{1 - \exp[-k \cdot \tau]\} + X(t+\tau) \cdot \exp(k \cdot \tau)$$

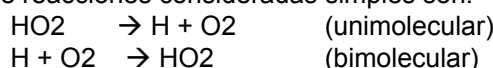
Representando  $X(t)$  versus  $X(t+\tau)$  debe obtenerse una dependencia lineal de pendiente  $\exp(k \cdot \tau)$ , a partir de la cual se obtiene el valor de k. Cuando  $t \rightarrow \infty$ , debe verificarse que  $X(t+\tau) = X(t) = X_{\infty}$ ,

Luego, la intersección de la representación indicada con una recta de pendiente unitaria, directamente arroja la lectura de  $X_{\infty}$ .

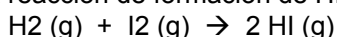
## Reacciones simples (elementales) y complejas. Mecanismo de reacciones

En términos generales, las reacciones elementales ocurren en un único paso. Todas las etapas elementales de una reacción química cumplen con esta condición.

Ejemplos de reacciones consideradas simples son:

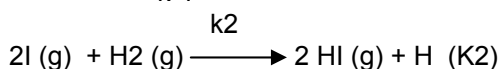
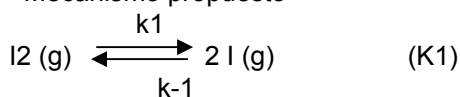


La reacción de formación de HI(g),



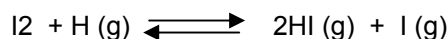
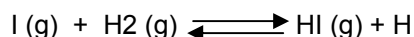
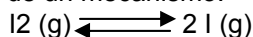
presenta una ley experimental de velocidad de segundo orden, tal como se indica a continuación:  $v = \frac{1}{2} d[\text{HI}]/dt = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$ . Esta reacción no es elemental. El mecanismo que se ha propuesto en la literatura moderna, apoyado por consideraciones experimentales y teóricas es el siguiente:

Mecanismo propuesto



A altas temperaturas a este proceso se le suman las se describe en la columna de la derecha.

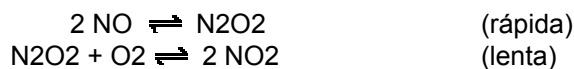
Este conjunto de reacciones muestra que una única reacción puede ocurrir por más de un mecanismo posible. Además, para una misma ley empírica pueden existir más de un mecanismo.



Cada una de estas etapas es elemental. La disociación del  $\text{I}_2(\text{g})$  es bimolecular, pues se necesita de una segunda molécula para favorecer la disociación en átomos (en este caso radicales normalmente muy reactivos). La disociación de yodo molecular en átomos es un proceso que se observa al calentar esta sustancia en ausencia de hidrógeno por lo que puede evaluarse la constante de equilibrio correspondiente aún en función de la temperatura. La recombinación de átomos de yodo es un proceso que involucra una terce-

ra molécula, por lo que esta etapa es termolecular. El segundo grupo de reacciones, es bimolecular en la formación del producto HI. Finalmente, la tercera reacción es bimolecular. Observe que la suma de la segunda y la tercera reacción satisface la estequiometría global del proceso.

Otro ejemplo es la reacción  $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ , para la cuál se ha propuesto el siguiente mecanismo:

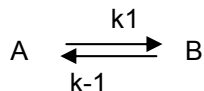


La suma de reacciones involucradas en este mecanismo satisface también el balance estequiométrico.

Como puede apreciarse en la formación de HI o la formación de  $\text{NO}_2$ , las reacciones presentan cierto grado de complejidad.

En general, las reacciones complejas pueden agruparse en:

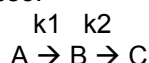
### 1) Reversibles.



Estas pueden ser de primer orden, segundo, etc., dependiendo de la molecularidad de la etapa. Ejemplos de reacciones reversibles son, además de las etapas previstas en el mecanismo de formación de HI,

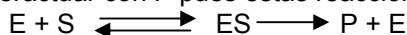
### 2) Consecutivas

En estas reacciones, se genera al menos un intermediario que no está presente ni al comienzo ni al final del proceso.

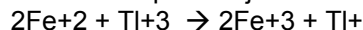


En este caso, la sustancia B es el intermediario de reacción, cuya naturaleza (caracterización e identificación) debe ser determinada con el fin de garantizar este tipo de reacción.

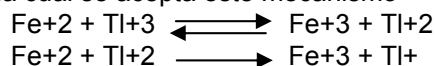
Estas reacciones pueden tener varios intermediarios y/o etapas reversibles. Por ejemplo, una reacción enzimática donde un sustrato S es transformado por un enzima E, forma previamente un intermediario ES a través del cual se forma el producto P y el enzima queda libre para volver a reaccionar con S (también puede interactuar con P pues estas reacciones son reversibles).



Otras reacciones que se ajustan a este tipo de reacciones es la reacción redox

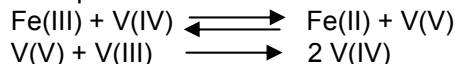


para la cual se acepta este mecanismo



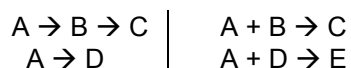
Siendo el  $\text{Ti}^{2+}$  el intermediario de esta reacción. La reacción tiene lugar por etapas que involucran la transferencia de un electrón en cada una de ellas.

Otro ejemplo de es la que ocurre entre los iones  $\text{Fe}(\text{III})$  y  $\text{V}(\text{III})$ . La reacción neta entre estos iones forma iones  $\text{Fe}(\text{II})$  y  $\text{V}(\text{IV})$ . Para esta reacción se sugiere que existe un grupo de reacciones autocatalíticas según el siguiente esquema



Paralelas

En este grupo de reacciones, un reactivo puede reaccionar por dos vías independientes para generar distintos productos. Ejemplos genéricos de este tipo de reacciones se detallan a continuación



### Concurrentes o competitivas

Ejemplos genéricos de este tipo de reacciones se detallan a continuación



### Integración de reacciones complejas

No todos los sistemas admiten la integración de las ecuaciones diferenciales que surgen de un mecanismo de reacción. Cuando esto no es posible existen procedimientos numéricos que permiten resolver este problema.

En esta sección se tratarán algunos ejemplos de integración para sistemas cinéticos presentados anteriormente.

#### a) Reacciones reversibles

Atento a lo discutido previamente, considere el siguiente ejemplo



donde  $k_1$  es la constante de velocidad y  $v_1$  la velocidad de la reacción directa mientras que  $k_{-1}$  es la constante de velocidad de la reacción opuesta cuya velocidad es  $v_2$ .

El perfil de concentración de una reacción reversible como la indicada, comparada con una reacción irreversible se presenta en la Figura 8.7,

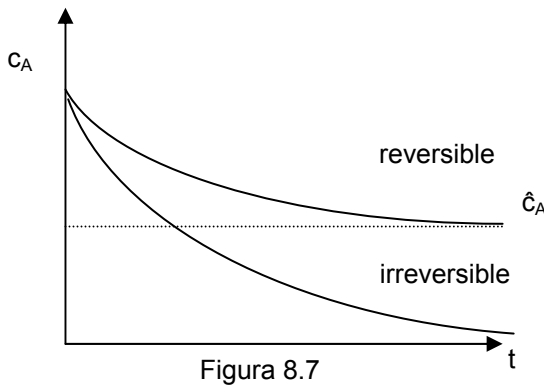


Figura 8.7

En la Figura 8.7,  $\hat{c}_A$  es la concentración de la especie A en el equilibrio.

La velocidad de la reacción  $d\xi/dt$  debe tener en cuenta ambas reacciones:

$$d(\xi/V)/dt = v_2 - v_1 = k_{-1}[B] - k_1[A]$$

Considerando el balance de material,  $c_A^0 = c_A + c_B$   
En el equilibrio,  $d(\xi/V)/dt = 0$ .

Luego,  $\hat{c}_A/\hat{c}_B = k_1/k_{-1} = K_e$ , donde  $\hat{c}_B$  es la concentración de equilibrio de B

La integración de la ecuación de velocidad es posible si se introduce en ella el balance de materia. Así,

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] = k_1[A] - k_{-1}([A]_0 - [A]) = (k_1 + k_{-1}) \cdot [A] - k_{-1}[A]_0$$

Luego, en términos de las concentraciones de equilibrio, se obtiene

$$\ln \frac{\hat{c}_A - c_A}{\hat{c}_A - c_A^0} = -(k_1 + k_{-1}) \cdot t = -k_{-1}(1 + K_e) \cdot t \quad \text{Ec. 8.27}$$

Obsérvese que la evaluación de los parámetros cinéticos de esta reacción se requiere de información termodinámica completa, incluyendo las medidas de los cambios de entalpía correspondientes como se discutirá más adelante al estudiar el efecto de la temperatura en la velocidad de los procesos. El comportamiento de la concentración de la especie A en el tiempo toma la forma

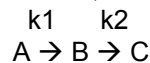
$$c_A = \hat{c}_A + (c_A^0 - \hat{c}_A) \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t}$$

El tiempo medio se toma en relación la siguiente relación

$$\frac{c_A^0 - \hat{c}_A}{2} = (c_A^0 - \hat{c}_A) \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t_{1/2}} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{(k_1 + k_{-1})}$$

#### b) Reacciones consecutivas

Consideremos el siguiente ejemplo sencillo,



Las ecuaciones de velocidad para cada especie involucrada en cada etapa pueden deducirse directamente, pues se trata de reacciones elementales:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad \text{Ec. 8.26}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \Rightarrow \frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B] \quad \text{Ec. 8.27}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

Ec. 8.28

Teniendo en cuenta el balance de materia

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C] \Rightarrow \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} - \frac{d[B]}{dt}$$

Esta relación muestra que la tercera ecuación diferencial es suma algebraica de las dos primeras. Por lo tanto, evaluando la evolución temporal de A y de B, se conocerá la evolución temporal de la tercera especie.

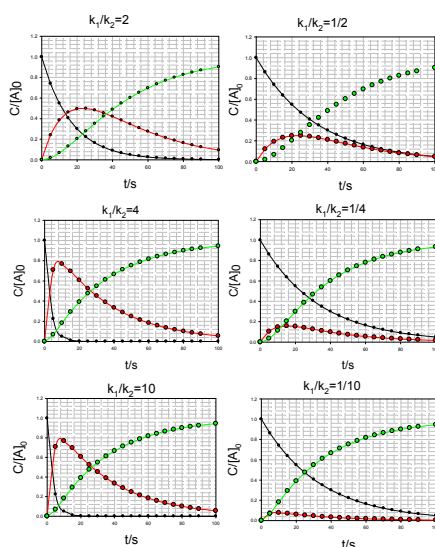
Siempre debe trabajarse con una o varias condiciones de contorno.

La [B] es nula al inicio de la reacción y al tiempo final cuando  $t \rightarrow \infty$ . La solución de la ecuación diferencial para la especie B conduce a la expresión

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Ec. 8.29

y para la concentración de C, se tendrá 
$$[C] = \left[ 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right] [A]_0$$



**Figura 8.8:** A la izquierda se muestran los perfiles de concentración de reactivo, intermediario y producto como función del tiempo para una reacción consecutiva para distintas relaciones entre las constantes de velocidad.

- reactivo
- intermediario
- producto

En la Figura 8.8 se muestra el comportamiento de trazas correspondientes a una cinética de reacciones consecutivas. Puede apreciarse que la concentración de A disminuye exponencialmente, el intermediario B aumenta su concentración, pasa por un máximo para luego decaer (Ec. 8.29), mientras que C se incrementa de manera regular hasta que su concentración final coincide con la inicial del reactivo A. Existe para el intermediario un tiempo para el cual su concentración es máxima. Observe que la evolución temporal del intermediario depende de los valores de las constantes de velocidad.

### Hipótesis del estado estacionario. Hipótesis del preequilibrio.

Un mecanismo es una hipótesis de trabajo. De esta hipótesis debe surgir la expresión de una ley de velocidad. La misma puede conducir a una expresión que coincida con la ley experimental pero no necesariamente constituir una evidencia de la validez de la hipótesis. Más aún, distintos mecanismos pueden conducir a la misma expresión matemática que la predicha por la ley experimental y esto no significa que todos ellos sean válidos.

La confirmación del mecanismo depende de la calidad de la información, pero sobre todo de la caracterización e identificación del o de los intermediarios de reacción que se propongan como hipótesis de trabajo.

Considere el mecanismo  $A \rightarrow B \rightarrow C$ . Puede ocurrir que el intermediario B sea muy reactivo, de manera que el mismo no se acumula en concentraciones considerables comparadas con A o con C. Si la velocidad a la que se forma B fuese comparable a la que desaparece, entonces su concentración neta puede ser lo suficientemente pequeña y relativamente constante. Esta consideración es base para enunciar la hipótesis del estado estacionario.

Esta hipótesis establece que la velocidad de neta del o de los intermediarios de reacción es aproximadamente cero y por lo tanto la concentración estacionaria o en estado estacionario de B es prácticamente constante. Es importante tener presente que esta hipótesis **no** puede aplicarse a reactivos y productos de la reacción sino a los intermediarios reactivos que se postulan en el mecanismo.

Si se considera el mecanismo propuesto, entonces para hallar la concentración estacionaria del intermediario B se calcula planteando que la velocidad neta  $d[B]/dt \approx 0$ . La concentración estacionaria de este intermediario se indicará como  $[B]_{ss}$  (steady state approximation). Luego,

$$\frac{d[B]}{dt} \approx 0 \Rightarrow k_1[A] - k_2[B]_{ss} = 0 \Rightarrow [B]_{ss} = \frac{k_1}{k_2}[A]_0 e^{-k_1 t}$$

Bajo esta aproximación, la velocidad del proceso es

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]_{ss} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

La concentración de C se halla a partir de la ecuación de conservación de la materia. Por lo tanto,

$$[C] = [1 - e^{-k_2 t}] \cdot [A]_0 \quad \text{sii} \quad [B]_{ss} \ll [A]$$

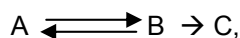
De la solución exacta, puede obtenerse la concentración estacionaria de B si se supone que  $k_2 \gg k_1$  (en general, esta condición se cumple si  $k_2/k_1 \geq 10$ , como puede inducirse de la Figura 8.8).

La idea del *balance detallado* se debe a R.H. Fowler (1884-1950). Según esta consideración, cada colisión molecular tiene su contraparte inverso. Es decir, la existencia de una reacción directa implica que la inversa también ocurre.

Por su parte, el *principio de reversibilidad microscópica* se debe a R.C. Tolman (1881-1948). En equilibrio, cualquier procesos molecular y su inversa ocurren a la misma velocidad. Asimismo, el mecanismo de la reacción directa es el mismo que el de la reacción inversa, Si existe un estado activado, este es el mismo para la reacción directa como para la inversa.

Existe una aproximación muy útil basado en la velocidad de la etapa determinante. Considere en una reacción que consiste de una o más etapas reversibles que se mantienen en condiciones cercanas al equilibrio en una etapa cuya velocidad es la más lenta del grupo, seguida de una etapa, a la cual le pueden seguir una o más etapas rápidas. Si la velocidad de esta etapa es lo suficientemente lenta, la misma se convierte en la determinante de la velocidad del proceso global.

A los efectos de analizar estas ideas, consideremos el mecanismo de una reacción consecutiva que involucra una etapa reversible



El equilibrio se alcanza en condiciones que B se descompone para formar A con mayor velocidad que la que conduce a C (por ser este ejemplo una cinética de primer orden en cada etapa entonces debe esperarse que  $k_{-1} > k_2$ , si no fuese así, conviene hablar de velocidades, luego  $v_{-1} > v_2$ ). En estas condiciones, la velocidad de formación de C, que es la velocidad del proceso depende de la concentración de equilibrio de B durante la reacción. Esta consideración es base para la hipótesis del preequilibrio para deducir la ley de velocidad.

En estas condiciones, la constante de equilibrio  $K_e$  se expresa como  $K_e = \frac{[B]}{[A]} \Rightarrow [B] = K_e[A]$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2 K_e[A] = k'[A]$$

La hipótesis del estado estacionario puede aplicarse a este sistema. Ahora, la concentración estacionaria de B se halla a partir de la siguiente condición:

$$k_1[A] = k_2[B]_{ss} + k_{-1}[B]_{ss} \Rightarrow [B]_{ss} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[A]$$

De manera similar a la vista en el caso previo, la concentración de la especie varía de manera similar, es decir,  $[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$  y la velocidad

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A]_0 \exp(-k_1 t) \quad \text{llamando} \quad k' = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad \text{entonces} \quad \frac{d[C]}{dt} = k'[A]_0 \exp(-k_1 t)$$

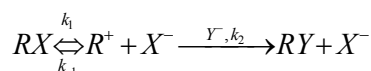
Si  $k_{-1}$  es mucho mayor que  $k_2$ , la concentración estacionaria y la ley se reducen a la discutida en la hipótesis de preequilibrio. Por el contrario si  $k_2 \gg k_{-1}$ , entonces

$$\frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

Esta consideración permite plantear que *la velocidad de formación B es la etapa determinante del proceso*. El orden de la reacción está gobernado por esta etapa únicamente. En este caso el orden es 1. Sin em-

bargo, en casos más generales, dependiendo de las condiciones experimentales, puede modificarse cuál es la etapa determinante o lenta de la reacción y con ello modificar el orden de la reacción.

Un ejemplo interesante es el tipo de reacción de sustitución nucleofílica SN1, del tipo  $RX + Y^- \rightarrow RY + X^-$ . El mecanismo que se propone es el siguiente



La concentración estacionaria de R<sup>+</sup> y la velocidad de reacción están dadas por

$$k_1[RX] = k_{-1}[R^+]_{ss}[X^-] + k_2[Y^-] \Rightarrow [R^+]_{ss} = \frac{k_1}{k_{-1}[X^-] + k_2[Y^-]}[RX]$$

$$v = \frac{d[RY]}{dt} = k_2[R^+]_{ss}[Y^-] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}[X^-] + k_2[Y^-]}[RX][Y^-]$$

El análisis del efecto de las concentraciones de las especies X<sup>-</sup> e Y<sup>-</sup> dará información sobre la validez de la hipótesis del mecanismo, a lo que debe sumarse el empleo de técnicas experimentales que permitan identificar al catión R<sup>+</sup>. Si  $k_{-1}[X^-] \gg k_2[Y^-]$ , el producto X<sup>-</sup> actúa como inhibidor y la ley de velocidad toma la forma

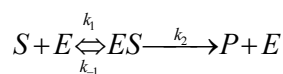
$$v = \frac{d[RY]}{dt} = k_2[RX][Y^-][X^-]^{-1}$$

Como puede observarse, el orden en el producto es negativo, indicando que al incrementar su concentración disminuye la velocidad del proceso. Por el otro lado, si  $k_{-1}[X^-] \ll k_2[Y^-]$ , la ley de velocidad que debería observarse es

$$v = \frac{d[RY]}{dt} = k_2[RX]$$

En este caso, la etapa determinante lo constituye la formación del carbocatión.

Otro ejemplo adicional lo constituyen el conjunto de reacciones catalizadas por enzimas que son proteínas de alta especificidad.



La velocidad inicial experimental adopta la forma  $v_0 = \frac{k_2}{K_M + [S]_0} [S]_0 [E]_0$ , que es equivalente a la Ec. 8.24.

La constante inversa de la constante k<sub>2</sub> se le denomina "turnover number" o número de recambio. Su inversa tiene unidades de tiempo, por lo que se le interpreta como el número de veces por unidad de tiempo en el que la enzima participa en el proceso catalítico. Pero si el mecanismo es complejo, pierde esta interpretación.

El complejo enzima-sustrato es un intermediario que se forma específicamente entre este enzima y S. Para ello debe existir en la proteína un sitio o distribución de sus segmentos que permita acomodar específicamente este sustrato. Puede ocurrir que otro sustrato pueda interactuar con el enzima e afectar su reactividad en un típico ejemplo de inhibición.

La velocidad de formación de producto es  $v_0 = k_2[ES]$ . Ahora el problema está en el conocimiento de la concentración del complejo ES.

Para deducir la ley de velocidad correspondiente a este mecanismo puede plantearse la hipótesis del estado estacionario al intermediario ES (en numerosos casos, el intermediario no sólo puede identificarse, sino que también puede aislarse experimentalmente para el estudio directo de sus propiedades y estructura.)

La concentración estacionaria del complejo está dada por  $[ES]_{ss} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [E][S]_0$ . El enzima al ser un catalizador no se consume en la reacción, pero  $[E]_0 = [E] + [ES]$

Llamando  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ , se puede obtener concentración estacionaria en términos de la constante de Michaelis-Menten.

$$K_M [ES]_{ss} = ([E]_0 - [ES]_{ss}) [S]_0 \Rightarrow [ES]_{ss} = \frac{[E]_0}{K_M + [S]_0} \quad \text{Ec. 8.30}$$

La ecuación final que se obtiene es

$$v_0 = \frac{k_2 [S]_0 [E]_0}{K_M + [S]_0} = \frac{v_{\max}}{K_M + [S]_0} [S]_0 \quad \text{Ec. 8.31}$$

Su recíproca conduce a la siguiente forma lineal  $\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\text{máx}}} + \frac{1}{v_{\text{máx}}} + \frac{1}{v_{\text{máx}}} [S]_0$

Las constantes de esta ley de velocidad pueden obtenerse mediante representaciones gráficas como se indica en las Figuras 8.6a y 8.6b o empleando regresiones no lineales, que son más recomendables que la formas lineales desde el punto de vista de la distribución y propagación de errores.

La constante de Michaelis-Menten no es una constante de equilibrio. La formación del complejo ES se caracteriza por una constante de equilibrio que se designa como  $K_s = k_1/k_{-1}$ . Por lo tanto,

$$K_M = \frac{1}{K_s} + \frac{k_2}{k_1}$$

Analizaremos brevemente los requisitos necesarios para que en la cinética enzimática pueda aceptarse la validez de la hipótesis del estado estacionario. Observando la velocidad de formación del complejo ES se debe cumplir que

$$\frac{d[ES]}{dt} + k_1(K_M + [S]) \cdot [ES] = k_1[E]_0[S]$$

Para que se pueda aplicar la hipótesis del estado estacionario,  $\frac{d[ES]}{dt} \ll k_1(K_M + [S])[ES] \approx k_1[E]_0[S]$   
 Esta condición es equivalente a  $\frac{d[ES]}{dt} \ll k_1[E]_0[S]$

Desde el punto de vista práctico, se requiere que la concentración inicial del sustrato sea alta, y en general se satisface en muchas reacciones si  $[S]/[E]_0 \gg 10^3$

Esta relación de concentraciones no implica que el enzima se halle completamente bajo la forma del complejo ES.

En las reacciones químicas puede observarse un "período de inducción", que es un intervalo de tiempo en el cual la concentración de los intermediarios aumenta de cero hasta su valor estacionario. Durante el período de inducción no es aplicable la hipótesis del estado estacionario. En general, el período de inducción se estima en el orden del tiempo necesario para que al consumirse entre el 4-10% de la concentración inicial del reactivo y el intermediario alcance una concentración del 99% del valor del estado estacionario.

### Reacciones paralelas

Considere el caso de la conversión de A en dos productos P1 y P2 por dos vías independientes cuyas constantes de velocidad  $k_1$  y  $k_2$  respectivamente (Ver Figura 8.9). La velocidad de desaparición de A es

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t] \text{ y las velocidades de aparición de } P_1 \text{ y } P_2$$

$$\frac{d[P_1]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t] \text{ luego, } [P_1] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t]$$

$$\frac{d[P_2]}{dt} = k_2[A] = k_2[A]_0 \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t] \Rightarrow [P_2] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0 \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t]$$

$$\text{Así, } \frac{[P_1]}{[P_2]} = \frac{k_1}{k_2}$$

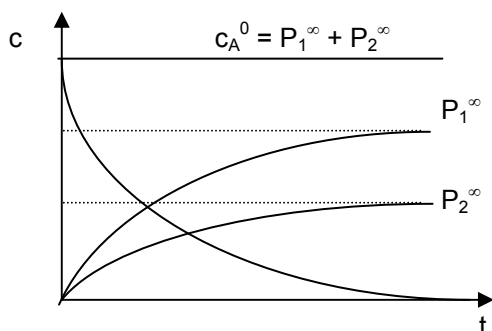
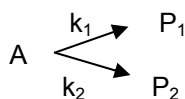


Figura 8.9 comportamiento de las concentraciones del reactivo A y de los productos.

## Reacciones reversibles bimoleculares

Consideremos la reacción  $A + B \rightleftharpoons C + D$ .

Para este proceso reversible, si  $x$  es el número de moles que reaccionan, entonces la ley de velocidad toma la forma

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 A_0 B_0 - k_2 C_0 D_0) - [k_1(A_0 + B_0) + k_2(C_0 + D_0)]x + (k_1 - k_2)x^2$$

Esta ecuación tiene la forma general  $\frac{dx}{dt} = \alpha + \beta \cdot x + \gamma \cdot x^2$ , cuya solución es

$$\ln \frac{x + \frac{(\beta - \sqrt{q})}{2\gamma}}{x + \frac{(\beta + \sqrt{q})}{2\gamma}} = t \cdot \sqrt{q} + \ln \frac{\beta - \sqrt{q}}{\beta + \sqrt{q}} \Leftrightarrow q = \beta^2 - 4\alpha\gamma$$

Un ejemplo clásico es la reacción de formación de HI a partir de sus elementos,  $H_2(g) + I_2(g) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2HI$   
**La ley de velocidad se obtiene como se describe a continuación,**

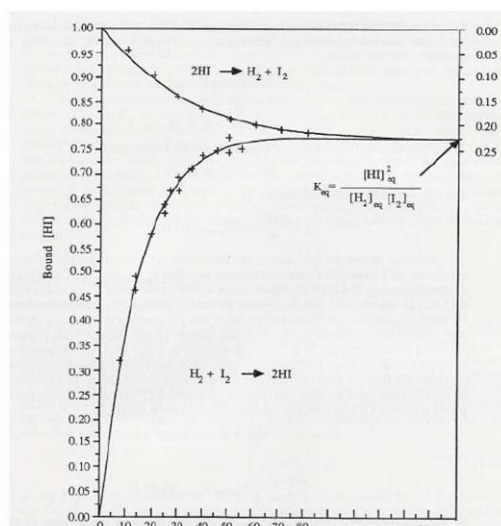
$$\frac{dc_{HI}}{dt} = 2k_f c_{H_2} \cdot c_{I_2} - 2k_r c_{HI}^2 \quad \text{definiendo} \quad c_{A_2} = c_{A_2}^0 - y(t)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_f \cdot (c_{H_2}^0 - y)(c_{I_2}^0 - y) - k_r y^2 \Rightarrow \frac{dy}{dt} = k_f \cdot [(c_{H_2}^0 c_{I_2}^0 - (c_{H_2}^0 + c_{I_2}^0)y + (1 - \frac{4}{K_e})y^2]$$

Su integración da la siguiente solución

$$\ln \frac{y + \frac{[c_{H_2}^0 + c_{I_2}^0 - q^{\frac{1}{2}}]}{2(1 - \frac{4}{K_e})}}{y + \frac{[c_{H_2}^0 + c_{I_2}^0 + q^{\frac{1}{2}}]}{2(1 - \frac{4}{K_e})}} = \ln \frac{y + [c_{H_2}^0 + c_{I_2}^0 - q^{\frac{1}{2}}]}{y + [c_{H_2}^0 + c_{I_2}^0 + q^{\frac{1}{2}}]} + k_f \cdot q^{\frac{1}{2}} \cdot (t - t_0) \Rightarrow \text{con} \Rightarrow q = (c_{H_2}^0 + c_{I_2}^0)^2 - 4c_{H_2}^0 c_{I_2}^0 (1 - \frac{4}{K_e})$$

Esta reacción fue estudiada por Max Bodenstein en 1894, y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 8.10,



**Figura 8.10:** Comportamiento de las concentraciones de hidrógeno e iodo para formar ioduro de hidrógeno a 448 K. Se observa que los perfiles de concentración convergen a los valores de equilibrio. El eje de ordenadas a la izquierda corresponde a la formación de HI, mientras que el de la derecha a la descomposición del HI (M. Bodenstein, Zeit. physik. Chemie, (1894), 13, 56. Los datos experimentales se indican con el símbolo (+) y las líneas corresponden a las curvas resultantes del modelo.

## Planteo de un mecanismo de reacción a partir del análisis de la ley de velocidad

Para proponer un mecanismo de reacción a partir de un análisis de la ley de velocidad, se requieren

- identificar la etapa determinante de la velocidad
- identificar intermediarios a los cuales pueda aplicarse la hipótesis del estado estacionario.

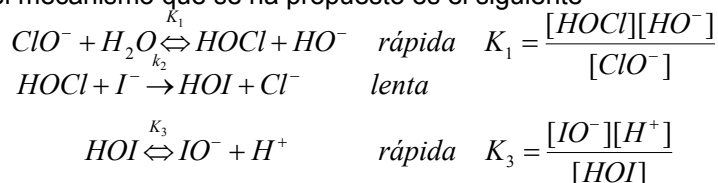


Por ejemplo, para la reacción  $I^- + ClO^- \rightarrow Cl^- + IO^-$  se conoce que la ley experimental se expresa como

$$-\frac{d[I^-]}{dt} = k_{ap} \frac{[I^-] \cdot [ClO^-]}{[HO^-]}$$

La cinética es primer orden en los reactivos y de orden -1 en el anión HO<sup>-</sup> que no está presente como reactivo en la reacción global. Se conoce que los aniones XO<sup>-</sup> de estos halógenos presentan hidrólisis según el esquema  $XO^- + H_2O \rightleftharpoons HXO + HO^-$

En consecuencia el mecanismo que se ha propuesto es el siguiente



En este mecanismo, el primer y tercer proceso corresponden a equilibrios ácido-base que son normalmente rápidos y las especies existen como tales dependiendo de las condiciones de pH de la solución.

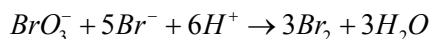
A partir del mecanismo planteado se puede deducir una ecuación de velocidad compatible con la experimental, La velocidad de la etapa lenta es la base de este análisis. Es importante mencionar que las etapas que siguen a la lenta no definen la velocidad del proceso ya que son rápidas. Por lo que se deben considerar todos los procesos previos a la etapa determinante que conduce a la formación de los productos.

Así,  $-\frac{d[I^-]}{dt} = k_2 \cdot [I^-] \cdot [ClOH]$ . Introduciendo la constante de equilibrio K1 en esta expresión de velocidad,

$$-\frac{d[I^-]}{dt} = k_2 K_1 \cdot \frac{[I^-] \cdot [ClO^-]}{[HO^-]} = k_{ap} \frac{[I^-] \cdot [ClO^-]}{[HO^-]} \quad \text{con } k_{ap} = k_2 K_1 \quad 8.32$$

Este análisis nos muestra que el anión HO<sup>-</sup> inhibe la reacción pues regula la concentración del HOCl. Además, la  $k_{ap}$  puede ser una combinación de constantes de velocidad y constantes de los posibles equilibrios previos a la etapa que define la velocidad de la reacción.

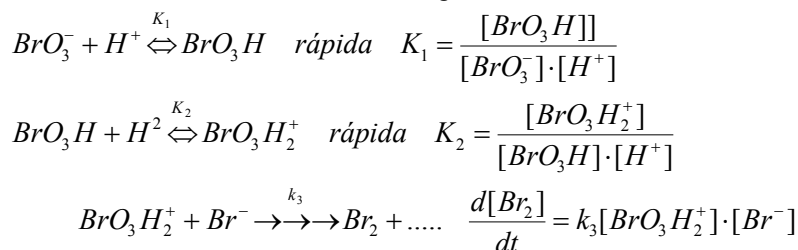
Para ampliar esta idea, consideremos una reacción clásica de la química.



La ley de velocidad experimental es  $v = k \cdot [BrO_3^-] \cdot [Br^-] \cdot [H^+]^2$

El orden de velocidad de esta reacción sugiere que deben existir varios equilibrios presentes y que son previos a la etapa determinante de la reacción.

El mecanismo propuesto para esta reacción involucra equilibrios ácido-base del anión bromito y sus especies mono y diprotonadas, tal como se describe en la siguiente secuencia de reacciones



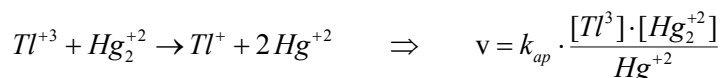
La velocidad de formación de Br<sub>2</sub> queda definida por la etapa 3. Como la velocidad depende de la concentración de BrO<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, puede calcularse su concentración considerando las condiciones de pre-equilibrio. Reemplazando las concentraciones de BrO<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> a través de los equilibrio previos a la etapa limitante, se obtiene una expresión de la velocidad compatible con la experimental.

$$v = k_2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [BrO_3^-] \cdot [Br^-] \cdot [H^+]^2 \quad \text{donde ahora } k = k_2 \cdot K_1 \cdot K_2 \quad \text{Ec. 8.33}$$

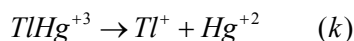
## Reglas para el análisis de los mecanismos de reacciones

**Regla 1:** La dependencia con la concentración de las especies indicada en la ley de velocidad puede proveer información sobre la naturaleza del intermediario (eventualmente, del estado activado) y su carga.

Ejemplo:



Esta ley sugiere la existencia de un intermediario  $TlHg^{+3}$ , generada por una vía del tipo



$$v = k \cdot [TlHg^{+3}] = k \cdot K \frac{[Tl^{+3}] \cdot [Hg_2^{+2}]}{[Hg^{+2}]} = k_{ap} \frac{[Tl^{+3}] \cdot [Hg_2^{+2}]}{[Hg^{+2}]}$$

**Regla 2:** La ley de velocidad para ser adecuadamente interpretada de acuerdo a la Regla 1, debe estar escritas en término de las especies predominantes en el medio de reacción

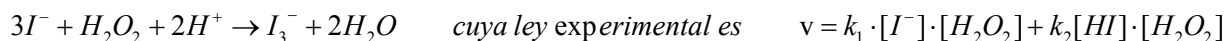
Consideremos la reacción



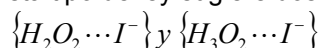
La aplicación de la regla 1 sugiere que en el intermedio (o estado de transición) deben participar dos moléculas de HI.

**Regla 3:** El número de términos positivos en la ley de velocidad se corresponde con el número de etapas paralelas independientes. Por el contrario, un término negativo se refiere a una reacción inversa.

Consideremos la reacción:



Esta tipo de ley sugiere dos intermediarios (estados de transición en su defecto) con las estructuras



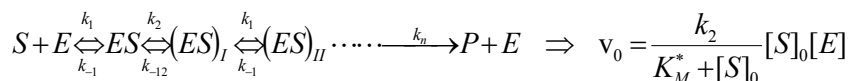
**Regla 4:** La suma de términos en el denominador de la ley de velocidad sugiere una serie de n etapas, todas reversibles.

**Regla 5:** Aquellas especies cuyas concentraciones aparecen como términos únicos en el denominador de la ley de velocidad se producen en etapas previas a la etapa controlante de la velocidad. Este es el caso de la reacción ya analizada  $I^- + OCl^- \rightarrow Cl^- + IO^-$

**Regla 6:** Incorporar más etapas posteriores a la siguiente que determina la velocidad de la reacción no aporta información de valor cinético. Todas estas reacciones pueden ser correctas. En general será necesario conocer con cierto detalle la reactividad de los intermediarios. Este es el caso analizado de la reacción entre bromito y bromuro ya estudiado.

**Regla 7:** mecanismos alternativos que involucran el mismo tipo de intermediario (o de complejo activado según corresponda) son cinéticamente indistinguibles.

Este es el caso de una reacción enzimática con más de un complejo intermediario que resulte de una reorganización estructural previo a la formación del producto. Así



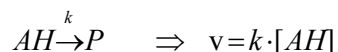
La ley de velocidad tiene la misma que la analizada con un intermediario y  $KM^*$  involucra una combinación de las distintas constantes de velocidades específicas asociadas con los distintos intermediarios.

**Regla 8:** El orden de reacción se incrementa cuando la reacción tiene lugar en etapas paralelas, pero decrece cuando tiene lugar en una serie de etapas.

## Efecto del pH

La acidez o basicidad del medio puede afectar la velocidad de las reacciones químicas. Este efecto tiene peso cuando la especie reactiva puede existir en el medio en distintas formas ácido-base.

Por ejemplo, si una especie A- existe en equilibrio con su forma reactiva AH, según



Si se introduce la concentración total de la especie  $[A_T] = [AH] + [A^-] = [AH] \cdot \left[1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right]$

$$\text{Definiendo } f_{AH} = \frac{[AH]}{A_T} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K} \quad \text{y} \quad f_{A^-} = \frac{[A^-]}{A_T} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

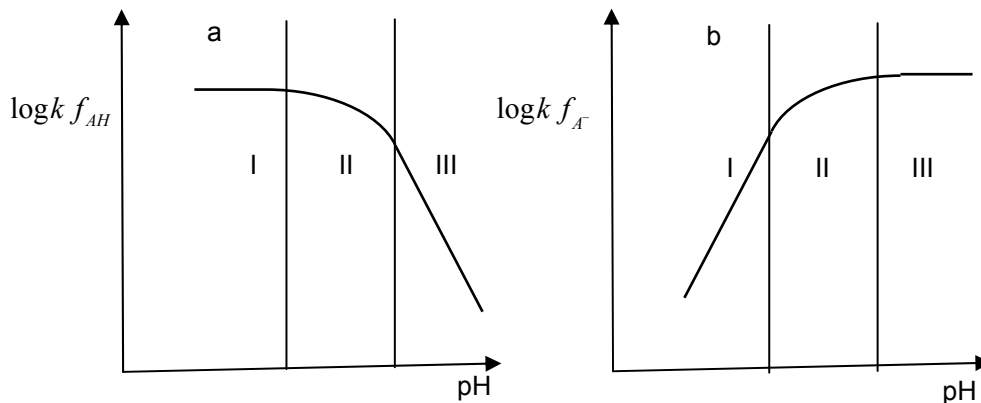
La velocidad puede escribirse como

$$v = k \cdot [AH] = k \cdot f_{AH} \cdot A_T = k_{ap,1} \cdot [A_T]$$

Si la especie activa es la forma básica, entonces  $v = k \cdot [A^-] = k_{ap,2} \cdot [A_T]$

El comportamiento de las constantes aparentes se muestran en las Figuras 8.11a y 8.11b donde se representan las siguientes formas logarítmicas

$$\log k_{ap,1} = \log k f_{AH} = \log \frac{k[H^+]}{[H^+] + K} \quad \text{y} \quad \log k_{ap,2} = \log k f_{A^-} = \log \frac{k K_a}{[H^+] + K_a}$$



**Figura 8.11:** En el esquema (a) se observa que en la región I la constante aparente  $k_{ap,1}$  es independiente del pH, mientras que en la región III disminuye con el aumento del pH. En el esquema (b), donde la forma básica es la que define la velocidad de la reacción, la  $k_{ap,2}$  crece con el aumento del pH y a altos valores de esta variable, es independiente de la concentración de base. En ambos casos, la región II es de transición entre ambos regímenes cinéticos.

El análisis en las distintas regiones permite obtener las dependencias correspondientes de las constantes aparentes con el pH. Así, para explicar el comportamiento observado en la Figura 8.11a, se tendrán que considerar las formas de las ecuaciones en cada región.

$$(I) \quad [H^+] \gg K_a \Rightarrow k_{ap,1} = \frac{k}{K_a}$$

$$(II) \quad [H^+] \approx K_a \Rightarrow \log k_{ap,1} = \log k + \log \frac{[H^+]}{[H^+] + K}$$

$$(III) \quad [H^+] \ll K_a \Rightarrow \log k_{ap,1} = \log k + \log \frac{[H^+]}{K_a} = \log \frac{k}{K_a} - pH$$

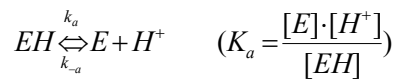
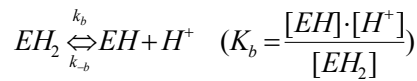
En el caso de la Figura 8.11b, se deberá considerar la expresión  $\log k_{ap,2} = \log k f_{A^-} = \log \frac{k K_a}{[H^+] + K_a}$

$$(I) \quad [H^+] \gg K_a \Rightarrow \ln k_{ap,2} = \ln \frac{k}{K_a} - \ln [H^+] = \log \frac{k}{K_a} + pH$$

$$(II) \quad [H^+] \approx K_a \Rightarrow \log k_{ap,2} = \log k + \log \frac{k K_a}{[H^+] + K_a}$$

$$(III) \quad [H^+] \ll K_a \Rightarrow \log k_{ap,2} = \log k \Rightarrow k_{ap,2} = k$$

Situaciones de este tipo de dependencias se observan en las cinéticas enzimáticas, donde, dependiendo del pH un enzima puede presentar distintos equilibrios de protonación debido a la presencia de grupos aminos y carboxílicos en los aminoácidos constituyentes de las proteínas que actúan como sistemas enzimáticos.



$$\text{con } [E]_0 = [EH_2] + [EH] + [E]$$

Supongamos que la especie reactiva sea EH. Entonces  $EH + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} EHS \xrightarrow{k_2} EH + P$ .

Aplicando la hipótesis del estado estacionario sobre EHS y las condiciones de equilibrio a través de las dos constantes de equilibrio ácido-base, la velocidad inicial de este proceso toma la forma,

$$v_0 = \frac{k_2 [E]_0 [S]_0}{K_M \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} + \frac{K_b}{[H^+]} \right) + [S]_0}$$

El término  $1 + \frac{[H^+]}{K_a} + \frac{K_b}{[H^+]}$  presenta un mínimo a un pH donde la velocidad inicial presenta un máximo.

## Efecto de la temperatura sobre la velocidad de las reacciones químicas

La temperatura presenta un efecto importante en las reacciones químicas. En general es posible observar comportamientos que dependen del tipo de sistema en particular, pero que pueden representarse de la siguiente manera (Figura 8.10).

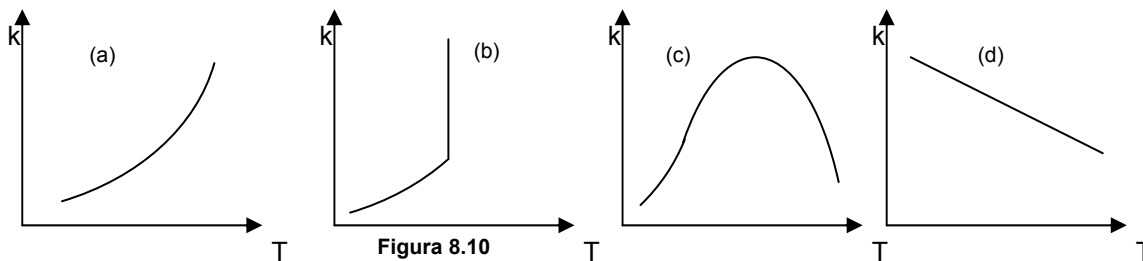


Figura 8.10

En general, estos ejemplos se clasifican según el tipo de ley empírica que obedece la constante de velocidad  $k$  con la temperatura o con el tipo de cinética a la que estas constantes están asociadas. Así

Caso a: Es el típico comportamiento de Arrhenius, donde

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{Ec. 8.34}$$

En esta ecuación,  $E_a$  es llamada la energía de activación. Esta es la energía mínima que deben alcanzar los reactivos para convertirse en productos. Si  $E_a$  es independiente de la temperatura, su integración conduce a

$$\ln k = C - \frac{E_a}{RT} \Rightarrow k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Ec. 8.35}$$

En general  $E_a$  depende de la temperatura. El parámetro  $A$  se conoce como factor preexponencial. En muchos sistemas la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura puede expresarse como

$$k = B \cdot T^n \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad \text{con } n \text{ entero o fraccionario} \quad \text{Ec. 8.36}$$

Si en el intervalo de trabajo no se observa este tipo de dependencia, representado el  $\ln k$  versus  $1/T$  debe obtenerse una regresión lineal de cuya pendiente puede evaluarse la energía de activación (ver Figura 8.11a). Sin embargo existen situaciones donde esto no se verifica (Figura 8.11b)

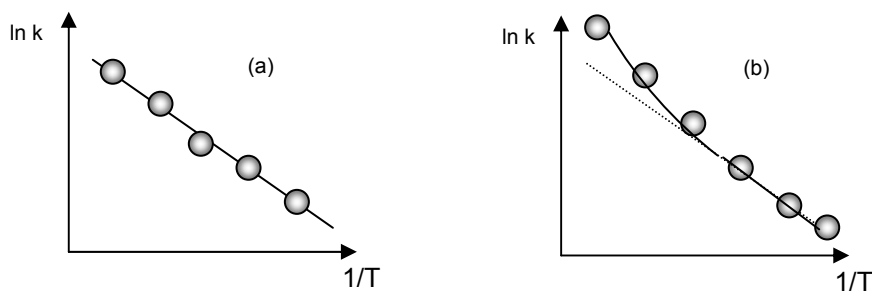


Figura 8.11

En la Figura 8.11 b se presenta el caso de comportamientos que no cumplen aparentemente con la dependencia de Arrhenius. Estas “desviaciones” son características de procesos en los que están presentes reacciones competitivas con energías de activación diferentes (al menos dos en esta representación), o transiciones de reacciones homogéneas a heterogéneas, efecto túnel en la cinética química, etc.

Caso b.- Son típicas en explosiones

Caso c.- Se presentan en reacciones enzimáticas, hidrogenaciones catalíticas, etc.,

Caso d.- Se presentan en reacciones termoleculares, por ejemplo  $2\text{NO} + \text{O}_2$ , y en estos casos las energías de activación son pequeñas o negativas.

### Energía de activación de reacciones reversibles y complejas. Concepto de coordenada de reacción

Para cualquier reacción, es posible representar los cambios de energía potencial durante el proceso que conduce de reactivos a producto en función de una coordenada genérica o coordenada de reacción..

A medida que la reacción progresa, se producen cambios energéticos como consecuencia de modificaciones en las coordenadas entre los núcleos dentro de la molécula y aquellos relativos a los núcleos de la molécula con la que entra en reacción. Estos cambios energéticos implican variaciones en la energía potencial de las partículas durante el curso de la reacción.

Las variaciones en la configuración geométrica de las partículas, implican modificaciones tanto en distancias internucleares como en los ángulos de enlace, lo que se traduce en cambios en la energía potencial.

Para representar las variaciones en la energía que experimentan las partículas en reacción como función de los cambios de estas coordenadas se requiere trabajar en un espacio de varias dimensiones.

Sin embargo, conviene muchas veces introducir un diagrama simplificado en el que los cambios energéticos o de energía potencial representado los mismos en función de una abscisa que se designa coordenada de reacción. En la mayoría de los sistemas, esta coordenada es en realidad una coordenada muy compleja, y contiene tanto cambios de distancias como ángulos de enlace en el proceso que lleva desde la configuración de reactivos a la de productos.

Consideremos la reacción

$$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$$

Planteando la ley de velocidad, se puede introducir la constante de equilibrio en términos de las constantes de velocidad de las reacciones elementales,

$$-\frac{dA}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]. \text{ En equilibrio, } \frac{dA}{dt} = 0. \text{ Luego, } \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_e = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

En la Figura 8.12 se esquematiza crudamente un cambio que tiene lugar en un proceso elemental reversible. Entonces, para una reacción reversible de primer orden se puede escribir,  $K_e = k_1/k_{-1}$

Si se toma el logaritmo y se deriva respecto de la temperatura, se obtiene

$$\ln K_e = \ln k_1 - \ln k_{-1} \Rightarrow \frac{\partial \ln K_e}{\partial T} = \frac{\partial \ln k_1}{\partial T} - \frac{\partial \ln k_{-1}}{\partial T}$$

Recurriendo a las ecuaciones de van't Hoff por un lado  $\partial \ln K_e / \partial T = \Delta U / RT^2$  y la de Arrhenius por el otro, se obtiene  $\Delta U = E_1 - E_{-1}$  resultado que se ha volcado en el diagrama esquematizado en la Figura 8.12.

El máximo corresponde a una situación donde los reactivos adquieren una configuración (no es un intermediario) que tiene la energía mínima requerida para que se produzca la reacción. Esta energía es la que se asocia con la energía de activación para la reacción directa ( $E_1$ ), mientras que  $E_{-1}$  corresponde a la reacción opuesta. La diferencia de energía es el cambio de energía interna que tiene lugar en el proceso

Reactivo(s)  $\rightarrow$  Producto(s)

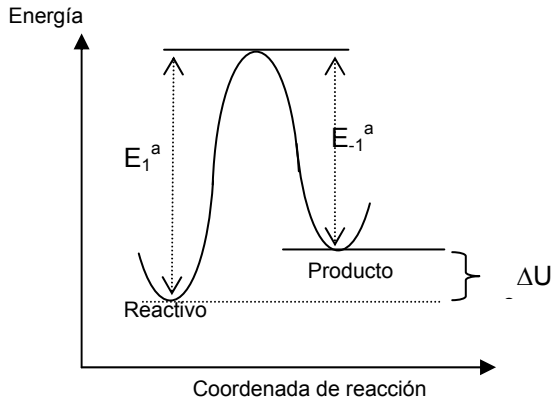
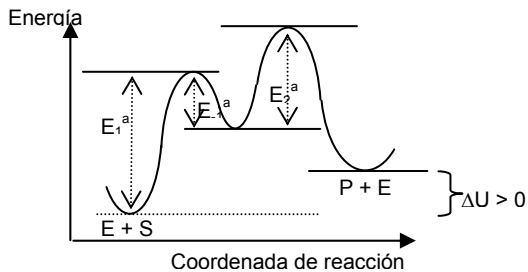


Figura 8.12

Un caso interesante es la cinética de una reacción enzimática,  $S + E \rightleftharpoons ES \rightarrow P + E$ . Aquí existen tres constantes de velocidad,  $k_1$ ,  $k_{-1}$  y  $k_2$ , con sus respectivas energías de activación  $E_1^a$ ,  $E_{-1}^a$  y  $E_2^a$ . Para este sistema, el perfil de energía versus coordenada de reacción, debe presentar una forma similar a la que se esquematiza en la Figura 8.13.



**Figura 8.13:** Este ejemplo muestra que los perfiles de energía versus coordenada de reacción se complican a medida que aumenta el número de intermediarios. Por lo tanto, habrá tantos estados activados como etapas tenga el proceso. En este caso, habrá dos.

En la reacción  $I^- + OCl^- \rightarrow Cl^- + IO^-$ , la constante global hallada (Ec. 8.32) fue  $k_{ap} = K_1 \cdot k_2$ . La energía de activación global en este sistema, estará dada por  $E_a = \Delta H_1 + E_2^a$ . Como la reacción transcurre en fase líquida, es posible aproximar  $\Delta U_1 \approx \Delta H_1$ .

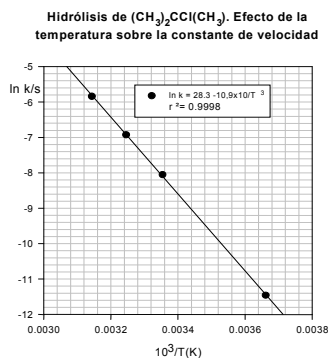
Ejemplo 1: Para la reacción de hidrólisis de  $(CH_3)_2CCl(CH_3)$  en soluciones al 80% en etanol, se ha medido la constante de velocidad de 1er orden a distintas temperaturas. Los valores medidos son

t/ C	0	25	35	45
104 k/s	0.106	3.19	9.86	29.2

Con esta información es posible estimar la energía de activación global y el factor preexponencial A de la ecuación de Arrhenius.

Admitiendo que la energía de activación no depende de la temperatura, permite escribir la ecuación de Arrhenius según la Ec. 8.35, de manera que el  $\ln k = \ln A - E_a/RT$

La representación gráfica de  $\ln k$  versus  $1/T$  permite obtener los parámetros de activación. En la Figura 8.12 se muestra esta dependencia. De este gráfico se obtienen  $A = 1,95 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  y  $E_a = 45,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



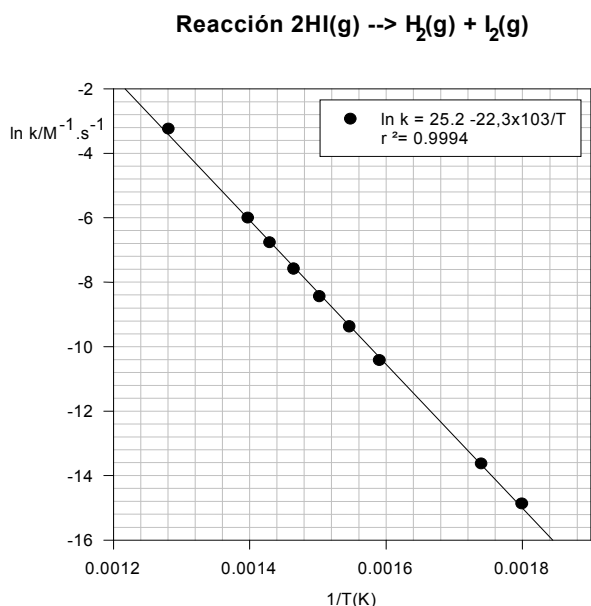
**Figura 8.12:** Dependencia logarítmica de la constante de velocidad construida sobre la base de la Ec.

Ejemplo 2: Para la reacción descomposición del IH en fase gaseosa, se ha determinado la constante de velocidad a distintas temperaturas. Los resultados se muestran en la siguiente tabla,

T/K	556	575	629	647	666	683	700	716	781
104k/M-1s-1	0.00352	0.0122	0.302	0.859	2.190	5.12	11.6	25	395

a.-Con esta información, calcular la energía de activación y el factor preexponencial.

c.- Para la reacción de formación de IH a partir de los reactivos, se ha determinado la constante de velocidad bimolecular a 666,8 y 698,6 K, midiéndose los valores de 15,59 y 67,0 ml/mol.s respectivamente. Determinar (1) la energía de activación *global* de esta reacción, el factor preexponencial (2) determinar la entalpía de formación del IH(g) y la constante de equilibrio a 25 C sobre la base de la información del inciso b y el c.



En la Figura 8.13 se presenta el comportamiento logarítmico de la constante de velocidad con la inversa de la temperatura. La energía de activación se evalúa del valor de la pendiente de esta recta,  $E_a/R = 22,3$ . Luego  $E_a = 185,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

A partir de los valores de las constantes de velocidad de la reacción de formación de HI(g), se obtiene la energía de activación de la reacción

$$\ln[k_{698,6}/k_{666,8}] = -(E_a'/R)[1/698,6 - 1/666,8]$$

$$\text{Luego } E_a' = 177,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

La entalpía de formación es

$$\Delta_f H_{\text{HI}} = 177,6 - 185,3 = -7,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

## Interpretación molecular de la energía de activación. Teorema de Tolman

Para que la reacción tenga lugar, las moléculas deben poseer un exceso de energía respecto de la del estado fundamental o del promedio. Esta energía se denomina energía de activación  $\varepsilon_a$ . Sin embargo, no todas las moléculas que tienen energía en exceso se descomponen con la misma probabilidad y esto conduce a una distribución de energía en exceso  $\varepsilon^*$  sobre la población de especies en condiciones de descomponerse.

Si la velocidad con que estas moléculas que se descomponen es mayor que la correspondiente al establecimiento del equilibrio térmico de las mismas, es decir que si el tiempo de vida media de las moléculas energizadas es menor que el tiempo con el cual la población de moléculas relaja al equilibrio, no es posible un tratamiento sencillo basado en la ley de distribución de energía. Además, no todas las moléculas del sistema están en condiciones de reaccionar, a menos que superen un valor crítico en su energía que se designará como  $\varepsilon_0$ .

R.C Tolman (1881-1948) presentó en 1921 un tratamiento elegante que se conoce como el teorema de Tolman para interpretar la energía de activación en términos de la distribución molecular de energías en el sistema y del subconjunto de moléculas en condiciones de reaccionar.

Para su planteo, consideraremos las siguientes hipótesis:

- 1.- la reacción a analizar es de primer orden,
- 2.- la velocidad de reacción no afecta la distribución de equilibrio térmico de moléculas que entran en la reacción,
- 3.- existe una energía molecular crítica o mínima  $\varepsilon_0$  requerida para la reacción,
- 4.- la distribución de moléculas con energías en siguen la ley de distribución de Boltzmann.

Como en esta distribución,  $N_i = N_0 \cdot \exp\{-\epsilon_n/kT\}$ , con  $N_0$  una constante que está relacionada con el número de partículas para el estado  $n=0$ . Con esta hipótesis se debe verificar que si en el sistema hay  $N$  moléculas al tiempo  $t$ , entonces

$$N = \sum_n N_0 = \sum_n N_0 \cdot \exp\left[-\frac{\epsilon_n}{kT}\right] = N_0 \cdot Q$$

Donde  $Q$  es la función de partición. La energía media de las partículas presentes en el sistema se calcula como se analizó en el capítulo 7. Por lo tanto,

$$\langle \epsilon \rangle = N \cdot k \cdot T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

5.- la probabilidad por unidad de tiempo asociada a moléculas con energía  $\epsilon_n$  que se descomponen en producto desde ese nivel es  $\kappa_n$ ,

Considere el diagrama de niveles de energías que se muestra a continuación en la Figura 8.14, donde se considera para el reactivo R una distribución de niveles con energías crecientes, indicando las energías de los mismos, cuantas moléculas existen en un nivel  $n$ -ésimo y la transformación de moléculas de reactivo con energías superiores a  $\epsilon_0$ . Es de esperar que la probabilidad  $\tau_n$  sea mayor cuanto mayor sea  $\epsilon_n$ .

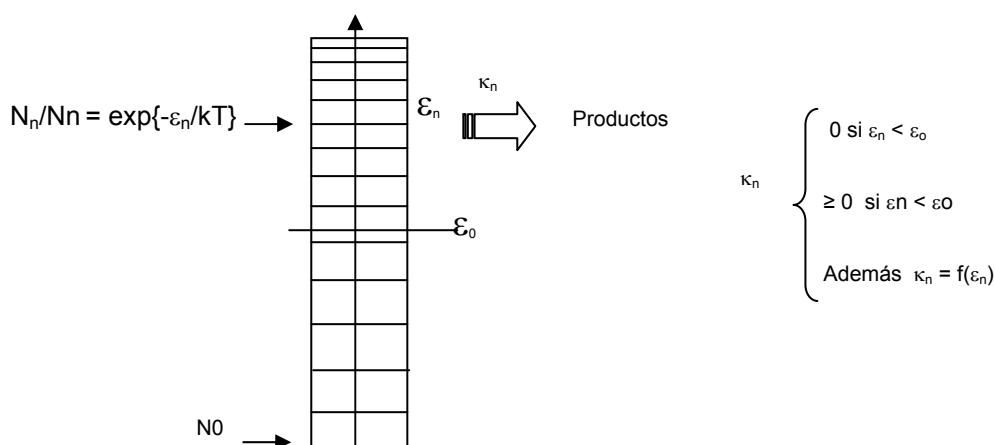


Figura 8.14: Niveles de energía de moléculas del reactivo

La velocidad del reacción de este proceso  $R \rightarrow$  Productos, estará dada por la contribución de moléculas que se descomponen con energías superiores a  $\epsilon_n$ .

$$v = \frac{dN}{dt} = \sum_n \epsilon_n \cdot \kappa_n(\epsilon_n) \cdot N_n(\epsilon_n) \quad \text{Ec. 8.37}$$

La introducción en esta relación de la ley de distribución de Boltzmann conduce a la siguiente expresión,

$$v = \frac{dN}{dt} = \frac{N}{Q} \cdot \sum_n \epsilon_n \cdot \kappa_n(\epsilon_n) \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right) = k_1 \cdot N \Rightarrow k_1 = \frac{1}{Q} \cdot \sum_n \epsilon_n \cdot \kappa_n(\epsilon_n) \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right) \quad \text{Ec. 8.38}$$

Siendo  $k_1$  la constante de velocidad teórica para un proceso de primer orden. Con estos elementos en juego Tolman fue capaz de definir la energía de activación en términos de magnitudes microscópicas.

La energía de activación de esta reacción puede calcularse recordando la Ec. 8.34. Esta ecuación puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{\epsilon_a}{k T^2} \quad \text{pues} \quad \frac{\epsilon_a}{k} = \frac{E_a}{R}$$

Tomando ahora el logaritmo a la constante teórica  $k_1$  y derivando respecto de la temperatura debe verificarse,

$$\frac{\partial \ln k_1}{\partial T} = \frac{\epsilon_a}{k T^2} = \frac{\partial \ln \left[ \sum_n \epsilon_n \cdot \kappa_n(\epsilon_n) \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right) \right]}{\partial T} - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial \ln \left[ \sum_n \epsilon_n \cdot \kappa_n(\epsilon_n) \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right) \right]}{\partial T} - \frac{\langle \epsilon \rangle}{k \cdot T^2}$$



Si se define una función de distribución  $g(\varepsilon_n)$  que permite conocer la fracción de moléculas que entran en reacción por unidad de tiempo,

$$g(\varepsilon_n) = \kappa_n \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) \text{ entonces } \sum_n \varepsilon_n \cdot \kappa_n(\varepsilon_n) \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) = \sum_n \varepsilon_n \cdot g(\varepsilon_n)$$

Al derivar el último término respecto de T,

$$\frac{\partial \sum_n \varepsilon_n \cdot g(\varepsilon_n)}{\partial T} = \frac{\sum_n \varepsilon_n \cdot g(\varepsilon_n)}{\sum_n g(\varepsilon_n)} = \langle \varepsilon^* \rangle$$

Así planteado, este cociente describe un nuevo promedio sobre las energías de las moléculas, pero restringido solamente al conjunto de moléculas que en la unidad de tiempo se descomponen para dar producto(s). Este promedio representa la energía promedio  $\langle \varepsilon^* \rangle$  de las moléculas que se descomponen por encima de  $\varepsilon_0$  en la unidad de tiempo. Luego,

$$\frac{\partial \ln \left[ \sum_n \varepsilon_n \cdot \kappa_n(\varepsilon_n) \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) \right]}{\partial T} = \frac{\langle \varepsilon^* \rangle}{k \cdot T^2}$$

Con esta definición,

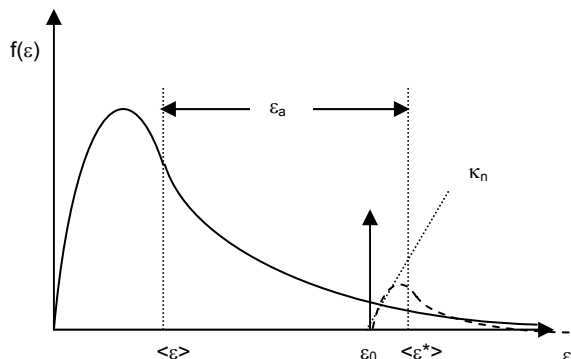
$$\frac{\partial \ln k_1}{\partial T} = \frac{\varepsilon_a}{k T^2} = \frac{\langle \varepsilon^* \rangle}{k \cdot T^2} - \frac{\langle \varepsilon \rangle}{k \cdot T^2} \quad \text{Ec. 8.38}$$

Simplificando, es posible interpretar la energía de activación en términos de magnitudes moleculares, a saber,

$$\varepsilon_a = \langle \varepsilon^* \rangle - \langle \varepsilon \rangle \quad \text{Ec. 8.39}$$

Luego, la energía de activación es la diferencia de energía entre la energía promedio de las moléculas que reaccionan y la energía térmica del medio.

En la Figura 15 se indican los términos involucrados en la ecuación de la energía de activación que expresa el enunciado de Tolman.

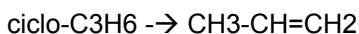


**Figura 8.15:** Interpretación de la energía de activación. La curva en línea llena representa la función de distribución de energía y la línea punteada la función de distribución de las moléculas excitadas suponiendo que la probabilidad de descomposición por unidad de tiempo aumenta linealmente con la energía de la molécula.

## Reacciones unimoleculares.

Una reacción unimolecular implica la participación de una única molécula a partir de la cual se generan el o los productos de reacción.

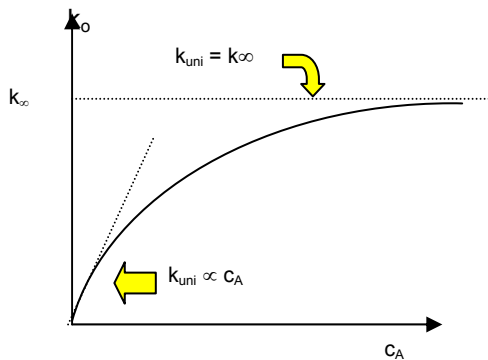
A este grupo de reacciones pertenecen numerosos procesos de isomerización de compuestos orgánicos, como por ejemplo:



Si una especie A se convierte en producto según la reacción  $A \rightarrow P$ . Admitiendo que la velocidad se expresa como

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{uni}[A] \quad 8.40$$

En esta ecuación,  $k_{uni}$  es la constante de velocidad experimental. El análisis detallado de esta cinética, muestra que la constante observada es función de la concentración (o presión) del reactivo. El comportamiento general se esquematiza en la Figura 8.16.



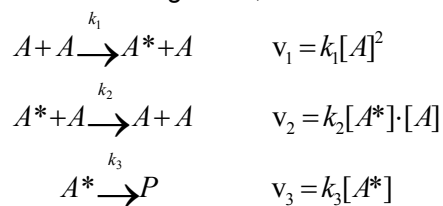
**Figura 8.16:** A bajas concentraciones, la constante observada es prácticamente proporcional a  $c_A$ , pero a medida que la concentración aumenta, esta constante se vuelve independiente de la concentración, y tiende a un valor que se le denomina  $k_\infty$ . Este comportamiento señala que el orden global de la reacción cambia de segundo orden a bajas concentraciones a orden uno a altas concentraciones.

Este cambio en el orden señala que esta reacción no puede transcurrir en una única etapa y que dependiendo de las condiciones experimentales, la etapa determinante del proceso pasa a ser otra.

En 1921 en el marco de las sesiones de la Faraday Society en Inglaterra (y publicado en 1922) F.A. Lindemann (1886-1957) y en forma prácticamente simultánea en 1921, J.A. Christiansen (1888-1969) en Dinamarca como resultado de su tesis doctoral, dieron una respuesta a este comportamiento formulando una hipótesis de trabajo que se conoce como mecanismo de Lindemann o de Lindemann-Christiansen.

La idea básica aplicada a reacciones en fase gaseosa se apoya en la existencia de moléculas con el exceso de energía sobre la energía promedio requerida para que la reacción tenga lugar. Estas moléculas energizadas resultan del proceso de colisión entre ellas y en condiciones de reaccionar para dar producto(s) o eventualmente colisionar con otra molécula del medio y perder esta energía. De hecho, debido a que existe una distribución de energía entre las moléculas y que el número de colisiones por unidad de tiempo y volumen es muy elevado, en cualquier sistema siempre se hallarán moléculas con energías suficientemente elevadas.

El mecanismo propuesto es el siguiente,



Las etapas 1, 2 y 3 ocurren con velocidades  $v_1$ ,  $v_2$  y  $v_3$  respectivamente. La primera etapa describe un proceso de transferencia de energía entre moléculas que garantiza la presencia de moléculas energizadas  $A^*$ . La segunda etapa, describe la colisión entre este tipo de moléculas con cualquier especie presente en sistema. Esta colisión se considera dura, en el sentido que cada vez que choca la energía en exceso se disipa como energía térmica. La frecuencia de colisión de  $A^*$  con otras moléculas depende de la concentración  $A$ . Controlando la presión o la concentración, se regula el tiempo medio entre colisiones  $t_{1/2}$ . En la etapa 3, constante de velocidad  $k_3$  tiene unidades de  $s^{-1}$ , por lo tanto su inversa representa el tiempo de vida media  $\tau$  de las moléculas energizadas y este sólo debería depender de las características y propiedades estructurales de la molécula  $A$ .

Del mecanismo propuesto se induce que la velocidad de la reacción  $v$  es

$$v = \frac{d[P]}{dt} = v_3 = k_3[A^*] = k_{uni}[A]$$

Si se conoce la concentración de  $A^*$  queda resuelto el problema. La concentración de  $A^*$  puede hallarse admitiendo la hipótesis del estado estacionario. En consecuencia, la concentración estacionaria de moléculas energizadas se halla igualando su velocidad de formación y de desaparición, es decir  $v_1 = v_2 + v_3$ . De esta igualdad surge

$$k_1[A]^2 = k_2[A] \cdot [A^*] + k_3[A^*] \Rightarrow [A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_3 + k_2[A]} \quad \text{Ec. 8.41}$$

Reemplazando  $[A^*]$  en la expresión para la velocidad de reacción, se obtiene

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_{uni}[A] = k_3[A^*] = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_3 + k_2 [A]} \Rightarrow k_{uni} = \frac{k_3 k_1 [A]}{k_3 + k_2 [A]} \quad \text{Ec. 8.42}$$

De esta igualdad se obtiene la dependencia de k<sub>uni</sub> con la [A]. A bajas concentraciones o presiones si la reacción ocurre en fase gaseosa. Así,

$$\text{a bajas presiones } k_3 \gg k_2[A], \Rightarrow v = \frac{d[P]}{dt} = k_{uni}[A] = k_3[A^*] = k_1[A]^2$$

$$\text{a altas presiones } k_3 \ll k_2[A], \Rightarrow v = \frac{d[P]}{dt} = k_{uni}[A] = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3}{k_2}[A]$$

En las condiciones de bajas presiones o concentraciones la cinética sigue una ley de segundo orden. La etapa dos juega un papel menor en el proceso, indicando que la especie A\* antes de volver a colisionar con otra presente en el sistema se descomponga para dar el producto. Por lo tanto, la formación de A\* es la etapa determinante en estas condiciones. El tiempo promedio entre colisiones es más largo que el tiempo de vida medio de la molécula excitada. A altas presiones o concentraciones, se incrementa el número de colisiones disminuyendo el tiempo medio entre colisiones, por lo que la molécula se desactiva por choque con mayor probabilidad que la correspondiente a su descomposición para dar P. En estas condiciones, la cinética es de primer orden.

Analizaremos ahora el comportamiento de la constante de kuni. Según vimos,

$$[A] \rightarrow 0 \Rightarrow k_{uni} = k_1[A]$$

$$k_{uni} = \frac{k_3 \cdot k_1[A]}{k_3 + k_2[A]} \quad \text{Ec. 8.43}$$

$$[A] \rightarrow \infty \Rightarrow k_{uni} = \frac{k_1 k_3}{k_2} = k_{\infty}$$

Si se analiza la inversa de la constante kuni, puede contrastarse la calidad de la predicción basada en las hipótesis de Lindemann y el comportamiento experimental (Figura 8.17).

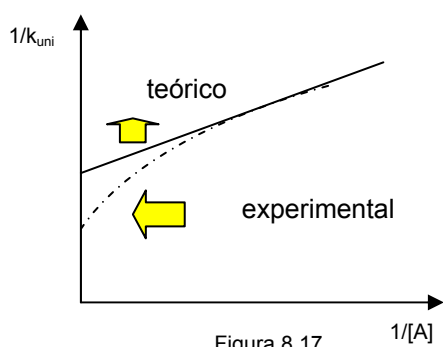


Figura 8.17

La expresión teórica para 1/k<sub>uni</sub> es la siguiente

$$1/k_{uni} = 1/k_{\infty} + 1/(k_1 \cdot c_A)$$

Si el modelo fuese satisfactorio, debe esperarse una dependencia lineal entre 1/k<sub>uni</sub> y 1/c<sub>A</sub>.

La Figura 8.17, muestra que esto no es así y en consecuencia hay otros factores que no se han considerado en esta interpretación y que juegan un papel importante en la cinética de este tipo de reacciones.

En las reacciones unimoleculares, la energía requerida para que la reacción tenga lugar y que resulta de la presencia de los choques, puede distribuirse internamente en rotación y vibración. En estos procesos, al menos un enlace debe formarse, romperse o redistribuirse y para que esto tenga lugar, debe acumularse energía suficiente en el modo de vibración involucrado en este proceso.

El inconveniente que presenta el modelo de Lindemann está asociado en la forma que la energía se distribuye entre los modos normales de vibración, y no toda molécula energizada A\* está en condiciones de entrar en reacción si la energía en exceso que posee no se acumula en aquella vibración o enlace asociado con el cambio químico estudiado.

Estas consideraciones sugieren que tanto k<sub>1</sub> como k<sub>3</sub> deben depender de la energía en exceso que estas adquieren y de la forma en que la misma se distribuye entre los modos internos de movimiento, en particular la vibración.

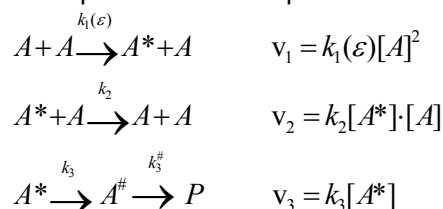
En 1927, Hinshelwood estudió el problema considerando, que además de los movimientos de translación y rotación, en una molécula la vibración puede describirse como un conjunto de s osciladores clásicos. Así fue posible que calculara como la energía ε en exceso se distribuye entre ese conjunto de s osciladores cuando esta se le transfiere a una molécula en una colisión bimolecular, A + A → A + A\*. La constante de velocidad para este proceso puede expresarse como

$$k_1 = Z_0 e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \frac{(\epsilon/kT)^{s-1}}{(s-1)!} \quad \text{Ec. 8.44}$$

Donde el símbolo factorial está asociado con el proceso de distribuir la energía  $\varepsilon$  entre los  $s$  osciladores, mientras que  $Z_0$  represente el número de colisiones por unidad de tiempo y volumen a concentraciones unitarias.

Hinshelwood consideró que una molécula energizada  $A^*$  debería redistribuir su energía para generar una molécula activada  $A^\ddagger$ , a partir de la cual se generara(n) el producto(s) de la reacción. Estas consideraciones implican una mejora importante en el planteo del problema pero no resuelve la forma en que se comporta  $k_1$  con la concentración. Aporta una mejor comprensión de la dependencia de  $k_1$  con la energía puesta en juego en la colisión. Sin embargo, para describir el comportamiento de la pendiente en la Figura 8.17, el número de osciladores que se requiere  $s < 3.N-6$  en el caso de una molécula no lineal.

El mecanismo propuesto por Hinshelwood puede resumirse de la siguiente manera:



La respuesta al problema de las reacciones unimoleculares hay que buscarlo en las etapas en las que participan las moléculas con la energía en exceso para reaccionar. El tratamiento requiere de un conocimiento detallado de la estructura interna de la molécula. Los tratamientos que se han propuesto en la literatura tienen sus bases en consideraciones de la mecánica cuántica y no serán analizados en esta sección.

### Parámetros de Arrhenius para reacciones unimoleculares

Considerando un comportamiento de Arrhenius para la constante de velocidad, algunos valores estimados y medidos para reacciones de fisión simple en moléculas, reagrupamientos, isomerizaciones, etc. se presentan en la Tabla 8.3

**Tabla 8.3:** Valores característicos de los parámetros de la ecuación de

Reacción	log A/s-1	Ea/kJ/mol	T/K
CH <sub>4</sub> → CH <sub>3</sub> + H	16 (15,5)	439,3	298
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → 2 CH <sub>3</sub>	17,5	383,7	800
	16,0	359,8	850
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> → 2CH <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	17,4	343,1	400
CH <sub>2</sub> H <sub>5</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H	13,6 (13,0)	171,1	298
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> → NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	14,8±1	87,9 ± 8,4	330
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> → 2CH <sub>3</sub> O	15,4	151,0	410
CH <sub>3</sub> O → CH <sub>3</sub> + CO	12,4	69,9	298
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> Cl → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + HCl	13,5	224,3	298
Cis-CHCl=CHCl → trans-CHCl=CHCl	13,8	263,6	298
1-CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> • → 2-CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub> •	12,4	142,3	298

### Reacciones bimoleculares

En una reacción unimolecular, existe una etapa donde una única molécula se transforma en un producto. Esto no ocurre en una reacción bimolecular, en la que se participan dos moléculas de reactivo. Las reacciones bimoleculares tienen lugar en una etapa cuando dos moléculas colisionan con la energía suficiente. El número de moléculas de gas consideradas como esferas duras de diámetro  $\sigma$  que colisionan por unidad de tiempo y de volumen ( $Z$ ), y que además cumplen con el requisito de tener una energía superior a un valor crítico  $\varepsilon_0$ , está dada por la ecuación

$$Z(\varepsilon > \varepsilon_0) = \tilde{n}_A \tilde{n}_B \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \quad \text{Ec. 8.45}$$

En esta expresión  $\tilde{n} = N/V$  es la densidad de moléculas del tipo A y B mientras que  $\mu$  es la masa reducida del par A-B. Esta expresión nos recuerda a una ley de segundo orden, pues  $\tilde{n} = c.N_0$ , siendo  $c$  la concentración de moléculas. A partir de esta expresión se puede deducir una expresión para la velocidad (teórica) de la reacción y para la constante de velocidad teórica o de colisión. Esta constante, expresada en unidades de  $M^{-1}s^{-1}$ , toma la forma

$$k_{col} / M^{-1}s^{-1} = \frac{N_0}{1000} \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \quad \text{Ec. 8.46}$$

El teorema de Tolman nos recuerda que la energía de activación y la energía crítica no son iguales, a pesar de que puedan ser de órdenes de magnitud similar.

Si se recuerda la ecuación de Arrhenius (Ec. 8.35) para la constante experimental,  $\frac{\partial \ln k_{\text{exp}}}{\partial T} = \frac{E_a}{RT^2} = \frac{\varepsilon_a}{kT^2}$ , debe esperarse una expresión similar para la constante de velocidad teórica,  $k_{\text{col}}$ ,

$$\frac{\partial \ln k_{\text{col}}}{\partial T} = \frac{\varepsilon_0}{kT^2}$$

Si se deriva la expresión logarítmica correspondiente, esta ecuación toma la forma

$$\text{Si el modelo es adecuado, } \frac{\partial \ln k_{\text{col}}}{\partial T} = \frac{\partial \ln k_{\text{exp}}}{\partial T}. \text{ Por lo tanto } \frac{\partial \ln k_{\text{col}}}{\partial T} = \frac{1}{2 \cdot T} + \frac{\varepsilon_0}{kT^2} = \frac{\varepsilon_0 + \frac{1}{2}kT}{kT^2}$$

$$\frac{\varepsilon_0 + \frac{1}{2}kT}{kT^2} = \frac{\varepsilon_a}{kT^2} \Rightarrow \varepsilon_a = \varepsilon_0 + \frac{1}{2}kT \quad \text{Ec. 8.47}$$

Este resultado indica que la energía de activación debe depender de la temperatura, resultado similar al obtenido sobre la base del teorema de Tolman, que sugiere una dependencia de la energía de activación con la temperatura ya que es una diferencia entre la energía promedio de las moléculas excitadas por encima del valor crítico  $\varepsilon_0$  y la energía media de las moléculas del sistema a la misma T.

Si ahora en la Ec. 8.46 se introduce la Ec. 8.47 para reemplazar la energía crítica en función de la energía de activación,

$$k_{\text{col}} / M^{-1} s^{-1} = \frac{N_0}{1000} \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}} e^{-\frac{\varepsilon_a + \frac{1}{2}kT}{kT}} = \frac{N_0}{1000} \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8ke}{\pi \mu}} \cdot e^{\frac{1}{2}} \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} \quad \text{Ec. 8.48}$$

La Ec. 8.48 es compatible con la expresión general conocida desde fines del siglo XIX,  $k = B \cdot T^n \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , siempre que se identifique  $n=1/2$  y

$$B / K^{1/2} M^{-1} s^{-1} = \frac{N_0}{1000} \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8ke}{\pi \mu}} \cdot e^{\frac{1}{2}}$$

Por lo tanto, la Ec. 8.48 permite mostrar que el factor preexponencial de la Ec. 8.35 debe tener una dependencia suave con la temperatura.

Sin embargo, las Ec. 8.47 y 8.48 cuando se las compara con la experimental, se observa que existe una sobreestimación importante en el factor preexponencial. El modelo de esferas duras no tiene en cuenta que, en las reacciones químicas la orientación relativa entre las moléculas juega un papel importante. De manera que no basta con que estas tengan un exceso de energía respecto de su valor crítico, sino que es necesario tener en cuenta restricciones estéricas. Dado que el modelo es adecuado para describir este tipo de cinética, se introduce un factor empírico denominando factor estérico  $p$  definido como la relación

$$p = \frac{k_{\text{exp}}}{k_{\text{col}}}$$

La ecuación teórica basada en la teoría de colisiones es ahora  $k_{\text{co}} = p \cdot B \sqrt{T} e^{-\frac{E_a}{RT}} = p \cdot Z_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$   
 $Z_0$  es el número total de colisiones por unidad de concentración.

El factor estérico puede ser mucho menor que 1, existiendo valores inferiores a 0,001. Este factor tiene en cuenta cambios entrópicos en el proceso que conduce a los productos en el complejo activado.

En el caso de que  $p = 1$ , el factor preexponencial debería coincidir con  $Z_0$ .

Para muchas reacciones químicas el factor A en la Ec. 8.35 es del orden de  $10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

El modelo descrito requiere del conocimiento del diámetro de colisión y la masa reducida de las moléculas que colisionan. Si se adoptan los siguientes valores:  $\sigma = 300 \text{ pm}$  y  $\langle c \rangle = 400 \text{ m/s}$  (valores típicos para una moléculas de pesos moleculares intermedios), resulta

$$A = Z_0 = 6,022 \times 10^{23} \times \pi \times (3 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \times 400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times e^{\frac{1}{2}} = 1,12 \times 10^7 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1,12 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Este resultado es comparable con el experimental. En la siguiente lista, se presentan algunos valores de constantes de velocidad de reacciones bimoleculares.

**Tabla 8.4** Constantes de velocidad experimentales de reacciones bimoleculares de interés en química atmosférica a 298,15 K

Reacción	k/m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
O + O <sub>3</sub> → 2O <sub>2</sub>	5.7 x 10 <sup>+3</sup>
OH + OH → H <sub>2</sub> O + O	1.1 x 10 <sup>+6</sup>
OH + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + H	4.3 x 10 <sup>+3</sup>
N + O <sub>2</sub> → NO + O	5.4 x 10 <sup>+1</sup>
N + NO → N <sub>2</sub> + O	2.0 x 10 <sup>+7</sup>
N + NO <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> O + O	8.4 x 10 <sup>+5</sup>
O + NO <sub>3</sub> → O <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	6.0 x 10 <sup>+6</sup>
OH + CH <sub>4</sub> → H <sub>2</sub> O + CH <sub>3</sub>	4.8 x 10 <sup>+3</sup>
Cl + H <sub>2</sub> → HCl + H	1.1 x 10 <sup>+4</sup>
Cl + O <sub>3</sub> → ClO + O <sub>2</sub>	7.2 x 10 <sup>+6</sup>

Para numerosas reacciones bimoleculares, la energía de activación se halla entre 100 y 250 kJ.mol<sup>-1</sup>, menores que las observadas en reacciones unimoleculares (> 200 kJ.mol<sup>-1</sup>).

## Reacciones termoleculares

Este tipo de reacciones, involucra el encuentro de tres partículas en el tiempo que dura la interacción entre las moléculas. Ejemplos de reacciones termoleculares, con sus factores preexponenciales y energías de activación se listan a continuación:

Reacción	A/ cm <sup>-6</sup> .mol <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	Ea/kJ.mol <sup>-1</sup>
2NO + O <sub>2</sub> → 2 NO <sub>2</sub>	8.109	≈ - 4,6
2NO + Br <sub>2</sub> → 2NOBr	1011	≈ 16,8
2NO + Cl <sub>2</sub> → 2NOCl	109	≈ 16,8
2 I + Ar → I <sub>2</sub> + Ar	9.109	≈ - 8.4
2 I + I <sub>2</sub> → 2 I <sub>2</sub>	1,2.108	≈ -21,0
O + O <sub>2</sub> + Ar → O <sub>3</sub> + Ar	4.106	≈ - 9,6

Una choque termolecular requiere la participación de tres moléculas, que pueden ser idénticas o diferentes. Esta colisión debe tener lugar en el mismo espacio y tiempo. El acercamiento de una tercer molécula en una región de dimensiones del orden de un diámetro molecular donde están colisionando dos puede interpretarse como una colisión triple. Si ZAB es el número de colisiones bimoleculares,  $\langle \lambda \rangle$  es el camino libre medio y  $\sigma$  el diámetro de colisión, entonces la relación  $ZABC/ZAB \approx \sigma / \langle \lambda \rangle$ . En un gas a presión y temperatura ambiente,  $\langle \lambda \rangle \approx 200 \times \sigma$ . Luego, un choque termolecular es unas doscientas veces menor que uno bimolecular, esto es  $ZABC/ZAB \leq 0,005$ .

Las energías de activación de estas reacciones son normalmente muy bajas, pudiendo llegar a ser negativas. Este tipo de procesos es típico de reacciones de recombinación de átomos para dar moléculas. Dos átomos pueden generar un complejo de colisión pero para formar una molécula se requiere que un tercer cuerpo se lleve el exceso de energía para que este intermediario se establezca y termine formando la molécula.

## Reacciones en cadena

Existe un conjunto de reacciones complejas que se caracteriza por la aparición de especies muy reactivas, que una vez formadas reaccionan para producir más de estos intermediarios u otros de alta reactividad. Este grupo de reacciones presenta una cinética muy compleja, y como el intermediario o intermediarios vuelven a entrar en reacción se genera una cadena de procesos. La desaparición de estos intermediarios es esencial para que la reacción termine. Los intermediarios son normalmente radicales libres muy reactivos caracterizados en consecuencia, por tiempos de vida media muy cortos.

Ejemplos de reacciones en cadena son entre otros

- a.- reacciones de halógenos con hidrógeno
- b.- reacciones de pirólisis de hidrocarburos alifáticos
- c.- reacciones de polimerización

Un ejemplo muy bien estudiado es la reacción térmica de hidrógeno y bromo. Este sistema fue investigado en 1906-1097 por Max Bodenstein (1871-1942). A Bodenstein se debe la idea de que estas reacciones transcurren por esta vía al estudiar también la reacción fotoquímica de cloro e hidrógeno. Sin embargo, la

formulación completa del mecanismo de estas reacciones fue realizada por Christiansen, Herzfeld y Polanyi en la década de 1920.

### Cinética de la reacción entre bromo e hidrógeno

La reacción térmica  $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2 HBr(g)$  fue investigada por Bodenstein y S. Lind en un intervalo de temperatura entre 25 y 300 °C. De este estudio, la ley experimental de velocidad está dada por la siguiente expresión:

$$v = k \frac{[H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad \text{Ec. 8.49}$$

Esta ley indica un mecanismo complejo y la presencia de la concentración de HBr en el denominador indica que este actúa en alguna etapa interfiriendo en un típico proceso de inhibición por producto.

A bajas presiones de HBr, la ley de velocidad adopta la forma

$$v = k \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}$$

La presencia de un orden fraccionario en bromo sugiere una etapa de disociación de este reactivo, pero no debe tomarse como una regla general. Sin embargo, el equilibrio químico entre el bromo molecular y sus átomos puede ser estudiado experimentalmente en ausencia de hidrógeno.

Experimentalmente, la constante de velocidad  $k$  tiene una dependencia con la temperatura descrita por

$$k \propto C \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{con } E_a = 168,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

mientras que  $k' \approx 1/10$  y  $E_a' \approx 0$ .

El mecanismo aceptado para esta reacción consta de las siguientes etapas:

Etapa	k	velocidad
$Br_2 + M \rightarrow 2Br + M$	$k_1$	$v_1 = 2 \cdot k_1 \cdot [Br_2] \cdot [M]$
$Br + H_2 \rightarrow HBr + Br$	$k_2$	$v_2 = k_2 \cdot [Br] \cdot [H_2]$
$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$	$k_3$	$v_3 = k_3 \cdot [Br_2] \cdot [H]$
$HBr + H \rightarrow H_2 + Br$	$k_4$	$v_4 = k_4 \cdot [HBr] \cdot [H]$
$2Br + M \rightarrow Br_2 + M$	$k_5$	$v_5 = k_5 \cdot [Br]^2 \cdot [M]$

Sobre la base de este mecanismo, la ley de velocidad debería quedar expresada como

$$v = \frac{d[HBr]}{dt} = v_2 + v_3 - v_4$$

Para hallar la expresión en términos de las concentraciones se requiere del conocimiento de las concentraciones estacionarias de los intermediarios (átomos en este caso) de Br e H. La aplicación de la hipótesis del estado estacionario es una herramienta de utilidad para resolver este problema, para lo cual se plantea que la velocidad neta de formación de los intermediarios es igual a la de desaparición en el marco de este mecanismo. Por lo tanto,  $d[H]/dt \approx 0$  y  $d[Br]/dt \approx 0$ .

### Cálculo de la concentración estacionaria de átomos de bromo y de hidrógeno:

Del mecanismo propuesto e igualando la velocidad de formación de estos átomos con la de su desaparición, se debe verificar:

- bromo:  $v_1 + v_3 + v_4 = v_2 + v_5$

- hidrógeno:  $v_2 = v_3 + v_4$

Luego,  $v_1 = v_5$ . Esta relación conduce a expresar la velocidad como  $v = \frac{d[HBr]}{dt} = 2 \cdot v_3 = 2 \cdot k_3 [Br_2] \cdot [H]$ , y se pueden evaluar las concentraciones estacionarias de los intermediarios.

Para el caso de átomos de Br,

$$2 \cdot k_1 [Br_2] \cdot [M] = 2 \cdot k_5 [Br]^2 \Rightarrow [Br]^2 = \frac{k_1}{k_5} [Br_2] = K \cdot [Br_2] \quad \text{con } K = \frac{k_1}{k_5}$$

K es la constante de equilibrio para la reacción de disociación del bromo molecular en ausencia de hidrógeno, resulta

$$[Br] = \sqrt{K} \cdot [Br_2]^{1/2}$$

Para encontrar la concentración estacionaria de átomos de hidrógeno, se debe reemplazar la concentración de átomo de bromo. Así, reordenando,

$$[H] = \frac{k_2 \cdot [H_2]}{k_3 \cdot [Br_2] + k_4 \cdot [HBr]} \cdot [Br] = \frac{\sqrt{K} \cdot k_2 \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{k_3 \cdot [Br_2] + k_4 \cdot [HBr]}$$

Introduciendo esta última expresión en la ley de velocidad, Como la ley de velocidad queda expresada como  $v = d[HBr]/dt = 2v_3$ , se tiene

$$v = \frac{d[HBr]}{dt} = 2 \cdot k_3 [Br_2] \cdot \frac{\sqrt{K} \cdot k_2 \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{k_3 \cdot [Br_2] + k_4 \cdot [HBr]}$$

Dividiendo por  $k_3 \cdot [Br_2]$ , se obtiene la expresión final para la ley de velocidad basada en este mecanismo.

$$v = \frac{d[HBr]}{dt} = 2 \cdot \frac{\sqrt{K} \cdot k_2 \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4 \cdot [HBr]}{k_3 \cdot [Br_2]}} \quad \text{Ec. 8. 50}$$

Esta ecuación tiene la misma estructura matemática que la experimental indicada por la Ec. 8.49. La comparación directa entre ambas expresiones, permite identificar

$$k = 2 \cdot k_2 \cdot \sqrt{K} \quad y \quad k' = \frac{k_4}{k_3}$$

Evaluación de los parámetros de activación de las etapas individuales

La equilibrio de disociación del bromo ha sido estudiado termoquímicamente, y se conoce que la entalpía de formación de átomos de bromo



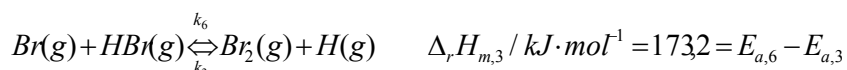
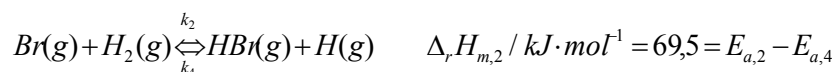
La energía de activación para la recombinación de átomos es aproximadamente 0 por ser este proceso característico de las reacciones termoleculares que involucran a átomos. En consecuencia la energía de activación para la disociación del bromo puede calcularse considerando que

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{\partial \ln k_2}{\partial T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \ln K}{\partial T} \quad \Rightarrow \quad E_a = E_{a,2} + \frac{1}{2} \Delta_f H_m$$

Luego

$$1682 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = E_{a,2} + \frac{1}{2} 1929 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Rightarrow \quad E_{a,2} = 73,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Para las otras reacciones, se conocen las entalpías de reacción a partir de las entalpías de formación de moléculas y de átomos involucrados en las etapas del mecanismo propuesto,



De estas relaciones pueden obtenerse las correspondientes energías de activación para las distintas etapas del mecanismo de esta reacción.

$$E_{a,4} = E_{a,2} - \Delta_r H_{m,2} = 2,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Además, como  $k' = k_4/k_3 = 1/10$  y  $E_{g'} \approx 0$ , resulta  $E_{a,3} \approx E_{a,4}$ . La reacción 6 no está considerada en el mecanismo porque su energía de activación asciende a 175,5 kJ.mol<sup>-1</sup>.

En resumen, en la Tabla 8.5 se listan los valores de las energías de activación correspondiente al presente mecanismo,



**Tabla 8.5:** Energía de activación de las etapas de la reacción de formación de HBr(g)

Etapas	k	Energía de activación (kJ/mol)
$Br_2 + M \rightarrow 2Br + M$	k1	192,5
$Br + H_2 \rightarrow HBr + Br$	k2	74,05
$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$	k3	2,34
$HBr + H \rightarrow H_2 + Br$	k4	2,34
$2Br + M \rightarrow Br_2 + M$	k5	0

En este mecanismo no se han considerado una serie de reacciones. Las razones son las siguientes:

- $Br + HBr \rightarrow Br_2 + H$ . Esta es la reacción 6 ya analizada. La energía de activación de este proceso es muy elevada comparada con la reacción de sustracción de hidrógeno de la molécula de HBr,
- la reacción molecular  $Br_2 + H_2 \rightarrow 2HBr$ , de considerarse conduce a una estimación de la velocidad de reacción con un error superior al 7% comparada con el error experimental de la medida ( $\approx 2\%$ ),
- reacción directa  $Br + H \rightarrow HBr$ . Esta es una reacción termolecular. Si se trabaja con las concentraciones estacionarias, puede estimarse la relación  $[H]/[Br] = 1/106$ . Consecuentemente, su presencia no afecta la velocidad del proceso por las concentraciones pequeñas de ambas especies.
- reacción  $H + H \rightarrow H_2$  de estar presente, su contribución a la velocidad total es también despreciable dentro del error experimental.

En el mecanismo propuesto, la etapa de iniciación de la cadena es la reacción de disociación de moléculas de bromo, frente a la posible disociación de la molécula de hidrógeno. La razón debe buscarse en la energía requerida para disociar al  $Br_2$  molecular ( $193 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) frente a su equivalente para disociar el  $H_2$  ( $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

## Etapas de una reacción en cadena

Estas reacciones constan de tres grandes ciclos de reacciones

- iniciación donde se generan los intermediarios reactivos
- propagación, donde los intermediarios reaccionan con las moléculas generando otros intermediarios que vuelven a reciclarse para generar más intermediarios,
- terminación, que corresponde a un conjunto de reacciones que consumen intermediarios para generar especies inertes o poco reactivas.

Un concepto importante es la longitud de cadena térmica. Se define como longitud de cadena a la relación entre la velocidad de reacción global a la velocidad de la reacción de iniciación.

## Esquema general para el análisis de las reacciones en cadena

En este tipo de reacciones, como fuera descrito previamente, se genera uno o más intermediarios de reacción, altamente reactivos y de tiempo de vida media muy corta. Es posible hallar una expresión general para calcular la concentración estacionaria de estos intermediarios y de la velocidad de reacción.

Considere un proceso en el que interviene un propagador de la cadena R. En consecuencia, las etapas de las reacciones involucradas serán

Etapas	Reacción o secuencia de reacciones	Observaciones	velocidad de cada etapa
Iniciación	$\dots \rightarrow m R$	m es el número de propagadores generados en esta etapa	$v_i = m \cdot r_i$
Propagación	$R + \dots \rightarrow P + R$	P es el producto que se forma en las distintas etapas de la reacción en cadena	$v_p = r_p \cdot [R]$
Terminación	$R + R \rightarrow \dots$		$v_t = r_t \cdot [R]^2$

En la última columna se indican las velocidades asociadas a cada etapa del mecanismo. En estas expresiones,  $r_i$ ,  $r_p$  y  $r_t$  contienen la información sobre las constantes de velocidad de cada etapa y las concentraciones de especies distintas a la de los intermediarios R.

Aplicando la hipótesis del estado estacionario para evaluar la concentración del intermediario, se tiene

$$m \cdot r_i + 2 \cdot r_t \cdot [R]^2 = 0 \quad \text{luego} \quad [R] = \sqrt{\frac{m \cdot r_i}{2 \cdot r_t}}$$

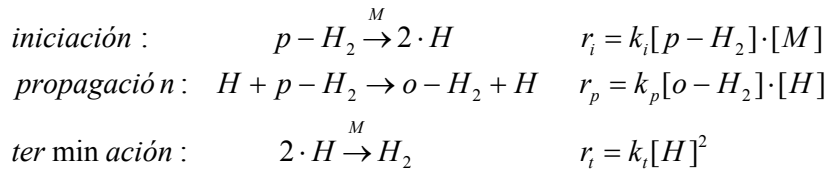
La velocidad de reacción está asociada con la etapa de propagación, es decir

$$v = \frac{d[P]}{dt} = r_p \cdot [R] \quad \text{reemplazando la } [R], \quad v = r_p \cdot \sqrt{\frac{m \cdot r_i}{2 \cdot r_t}} \quad \text{Ec. 8.51}$$

Ejemplo 1: Considere la reacción de conversión de para-Hidrógeno (p-H<sub>2</sub>) en orto-hidrógeno (o-H<sub>2</sub>). Estas especies de hidrógeno corresponden a las orientaciones relativas de los espines de los protones. En el caso de p-H<sub>2</sub>, los espines son paralelos, mientras que son antiparalelos en el o-H<sub>2</sub>. Esquemáticamente, la reacción es



El mecanismo propuesto es el siguiente



En estas relaciones sólo se expresan concentraciones de aquellas especies que no son intermediarios de reacción. La velocidad de reacción está definida por la formación de o-hidrógeno.

$$v = \frac{d[o - H_2]}{dt} = k_p \cdot [H]$$

Aplicando la Ec. 8.51, se obtiene (con m=1)

$$v = k_p \cdot \sqrt{\frac{k_i}{k_t}} \cdot [M]^{1/2} \cdot [p - H_2]^{3/2} = k_g \cdot [M]^{1/2} \cdot [p - H_2]^{3/2}$$

La energía de activación para este proceso se evalúa del análisis de la constante global  $k_g$ . Tomando logaritmo a  $k_g$  y derivando respecto de T,

$$\frac{\partial \ln k_g}{\partial T} = \frac{\partial \ln k_p}{\partial T} + \frac{1}{2} \frac{\partial \ln k_i}{\partial T} - \frac{1}{2} \frac{\partial \ln k_t}{\partial T} \Rightarrow E_g = E_p + \frac{1}{2} (\varepsilon_i - \varepsilon_t)$$

La longitud de la cadena térmica  $\chi$ , sobre la base de la definición es

$$\chi = k_p \cdot \sqrt{\frac{1}{k_i \cdot k_t}} \cdot \frac{[p - H_2]^{1/2}}{[M]^{1/2}}$$

Ejemplo 2:

Considere la reacción en cadena observada en la pirolisis del etano. Durante mucho tiempo, se consideró como válido el mecanismo de reacción que se lista a la izquierda, mientras que ahora se admite como válido el que se muestra a la derecha de la siguiente lista de procesos

Mecanismo original			Mecanismo aceptado		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	→ 2 CH <sub>3</sub>	k <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	→ 2 CH <sub>3</sub>	k <sub>1</sub>
CH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	→ CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	k <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	→ CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	k <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	→ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H	k <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	→ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H	k <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + H	→ H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	k <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + H	→ H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	k <sub>4</sub>
H + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	→ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	k <sub>5</sub>	2 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	→ C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	k <sub>5a</sub>
			2 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	→ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	k <sub>5b</sub>
En cada caso que la ley de velocidad está dada por las siguientes expresiones					
$v = \frac{d[C_2H_4]}{dt} = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_4}{k_5}} \cdot [C_2H_6]$			$v = \frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \cdot [C_2H_6]$		
Por otro lado, las energías de activación para cada mecanismo son:					
E <sub>a</sub> = 1/2 [E <sub>1</sub> + E <sub>3</sub> + E <sub>4</sub> - E <sub>5</sub> ]			E <sub>a</sub> = E + 1/2 [E <sub>1</sub> - E <sub>5</sub> ]		

Este ejemplo pone de manifiesto nuevamente que un mecanismo es una hipótesis, la que puede modificarse en función de la nueva información experimental que permita apoyar la naturaleza de los intermediarios y sus caminos de reacción. La diferencia entre el primero y el segundo, está relacionado en el énfasis que se pone sobre la concentración de átomos de H en la izquierda.

El de la derecha, se basa en consideraciones experimentales y teóricas, además del hecho que la concentración de radicales es muy superior a la de átomos de H, por lo que la formación de butano es más probable que la formación de etano (reacción 5b versus 5).

## Reacciones en cadena ramificadas

En este tipo de reacciones, por cada intermediario de reacción R se genera al menos dos intermediarios de la misma y/o distinta naturaleza.

El esquema de reacciones típico de reacciones ramificadas es el siguiente

?? → R	iniciación	$v_i$
R → $\alpha$ .R + ....	ramificación	$v_r = k_r(\alpha-1).[R]$
R → P + R	propagación	$v_p = k_p.[R]$
R → ??	terminación en fase gaseosa (g)	$v_g = k_g.[R]$
R ... → ??	terminación en superficies (S)	$v_S = k_S.[R]$

La aplicación de la hipótesis del estado estacionario conduce a la siguiente expresión de la velocidad de reacción:

$$v = k_p \cdot \frac{v_i}{k_S + k_g - k_r(\alpha-1)} \quad \text{Ec. 8.52}$$

Puede apreciarse que en el denominador es una suma algebraica de términos. En este caso, existe una competencia entre el mecanismo de las etapas de terminación y la etapa de ramificación. Si existe un balance adecuado entre los procesos de terminación y de ramificación, es decir, si los radicales generados son consumidos en alguna de las etapas de finalización, entonces la reacción transcurre en condiciones controladas. Sin embargo, puede ocurrir que una o las dos etapas de terminación se caracterice porque sus velocidades son menores que la de ramificación. En este caso, el denominador puede tomarse anularse, es decir  $k_S + k_g - k_r(\alpha-1) = 0$ . Si esta es la situación, la hipótesis del estado estacionario no se cumple y la velocidad del proceso se vuelve incontrolable. Estas son condiciones para observar explosiones en fase gaseosa.

Un ejemplo de una reacción de estas características es la reacción entre hidrógeno y oxígeno en fase gaseosa.

Se conoce que una mezcla equimolar de estas sustancias explota espontáneamente en cualquier condición de presión a temperaturas superiores a los 873 K. Por otro lado, debajo de 733 K dicha mezcla no explota en ninguna condición de presión a menos que se induzca externamente, por ejemplo con una chispa. En el intervalo entre 733 y 873 K, existen condiciones de presión en las que no se observa explosión y pero sí en otras regiones de presión.

Por ejemplo, a 773 K ( $\cong 500^\circ\text{C}$ ), y a presiones menores a 2 Torr, la velocidad se puede medir sin observar explosión, pero cuando se eleva la presiones hasta 100 Torr, no es posible evaluarla. Sin embargo, si a esta temperatura, la presión se eleva por encima de 230 Torr, la reacción transcurre de manera normal y la velocidad del proceso se puede medir. Pero si la presión disminuye hasta 100 torr, vuelve a observarse explosión. En resumen, a esta temperatura si la presión se halla entre 2 Torr  $< p <$  100 torr, la reacción ocurre sin explosión. Estos valores se conocen como límites inferiores y superiores de explosión. Deben señalarse algunas características en límites de explosión:

- Dependen para cada reacción, de las condiciones de temperatura.
- El primer límite es sensible a naturaleza de la superficie y el volumen del recipiente
- El segundo límite no depende de la naturaleza del recipiente
- No se observan incrementos de temperatura en la región entre estos límites, y por esto se le llama límites isotérmicos de explosión.

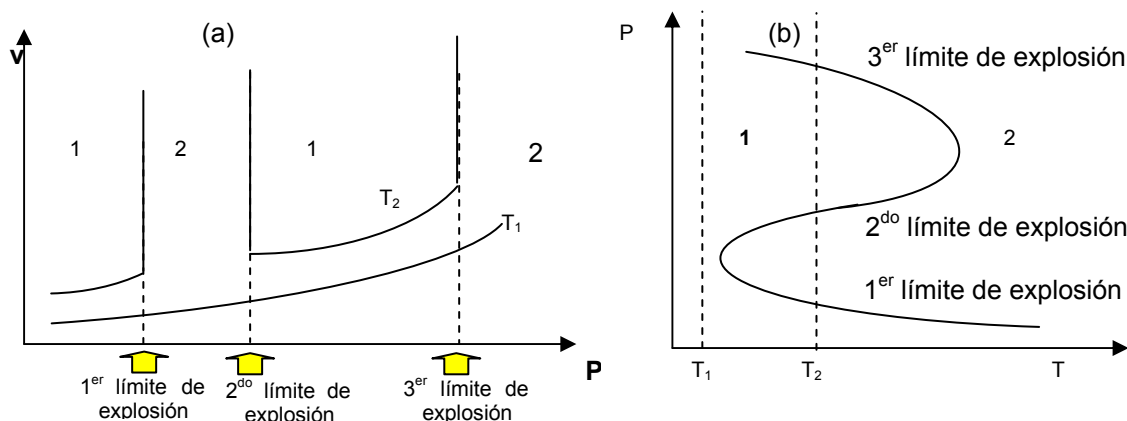
Existe un tercer límite de explosión a muy altas presiones. Por encima de este tercer límite, la velocidad de reacción se vuelve tan elevadas que el calor liberado durante el proceso se incrementa la temperatura, y esto se traduce en el aumento de la velocidad del proceso. También existe un incremento considerable en la producción de radicales que tiene un efecto equivalente en la elevación de la temperatura. Este tercer límite se denomina "*límite de explosión térmica*".

En la Figura 8.17a se muestra el comportamiento de la velocidad como función de la presión, mientras que en la Figura 8.17b, el correspondiente a las regiones en un diagrama P-T de las regiones en las que se observa condiciones de velocidad controlada y de explosión. En las zonas donde se observa explosión, la concentración de radicales se vuelve tan elevada que las condiciones de estado estacionario dejan de ser válidas. Así que las regiones en las que se dividen estos diagramas corresponden a aquellas donde valen las condiciones de estado estacionario de aquellas donde esta aproximación colapsa.

La existencia de el primer y segundo límite de explosión está relacionada con el mecanismo con el cual son removidos los radicales del sistema. A bajas temperaturas, la reacción de terminación ocurre sobre la superficie, razón por la que este límite es sensible a la naturaleza del material con que se construye el reac-

tor y a su volumen. Al incrementar la presión disminuye la velocidad de difusión hacia la pared, determinando que la suma  $kS+kg$  se vuelva similar a  $kr(\alpha-1)$ , incrementándose la velocidad hasta alcanzar las condiciones de explosión. Al aumentar la presión, se favorece la terminación en la fase gaseosa y la velocidad se vuelve controlable. La terminación en estas condiciones no depende de la naturaleza del reactor ni de su volumen, porque la terminación en la pared no es determinante.

El tercer límite tiene que ver con el hecho de la disminución de la difusión de los radicales de la región donde se generan para encontrarse con otros. En general, si la reacción de los radicales con las moléculas es exotérmica, la transferencia de calor hacia el exterior disminuye, favoreciendo el aumento de temperatura en el seno del gas y un incremento en la velocidad de reacción y de la cantidad de radicales formados.



**Figura 8.18.** Comportamiento de la velocidad de reacciones que presentan explosiones. (a) en función de la presión a temperatura constante (b) comportamiento de los límites de presión en un diagrama de presión-temperatura. En estos diagramas, (1) representa las regiones donde la reacción está controlada (2) región de explosión

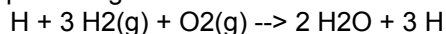
Un ejemplo interesante de este tipo de reacciones en cadena ramificada es la que corresponde a la formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno en fase gaseosa.

La reacción neta es  $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$ . El mecanismo es muy complejo, pero a altas temperaturas ( $T > 1500\text{ K}$ ) es relativamente más simple. Así, se ha sugerido el siguiente esquema de reacciones:

1) $H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 HO$	iniciación	6) $HO_2(g) + H_2(g) \rightarrow H_2O_2 + H$
2) $HO + H_2(g) \rightarrow H_2O + H$	propagación	7) $H_2O_2 + M \rightarrow 2 HO$
3) $H + O_2(g) \rightarrow HO + O$	ramificación	8) $H + HO + M \rightarrow H_2O(g) + M$
4) $O + H_2(g) \rightarrow HO + H$	ramificación	9) $H + H + M \rightarrow H_2(g) + M$
5) $H + O_2(g) + M \rightarrow 2HO_2 + M$		10) $O + O + M \rightarrow O_2(g) + M$

Otras etapas de iniciación involucran la disociación de una molécula de  $H_2(g) + M \rightarrow 2H + M$ , o la de oxígeno  $O_2(g) + M \rightarrow 2O + M$ . En el mecanismo propuesto, la etapa 1 correspondería a la de iniciación, la etapa 2 de propagación, la 3 y 4 de ramificación, mientras que las reacciones 5, 8, 9 y 10 de terminación. El radical  $HO_2$  que se detecta espectrofotométricamente, tiene una reactividad menor frente al  $H_2$  o el  $O_2$  en comparación con los otros intermediarios.

Obsérvese que cada vez que las reacciones 1 y 2 tienen lugar, la reacción 3 ocurre 2 veces, de manera que combinadas equivalen al proceso global

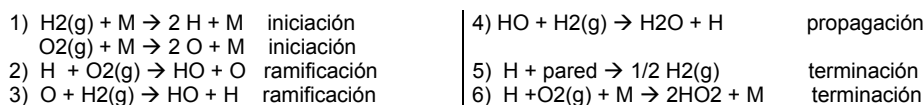


El número de átomos de H que ingresan en cada ciclo y los que se generan, asociados con el número de moléculas de agua que se producen se muestran a continuación:

Ciclo	Nº de átomos de H que entran en el ciclo	Nº de átomos de H que se producen	Nº de moléculas de $H_2O$ producidas	Ciclo	Nº de átomos de H que entran en el ciclo	Nº de átomos de H que se producen	Nº de moléculas de $H_2O$ producidas
1	1	3	2	10	19683	59049	39366
2	3	9	6	20	$1,16 \times 10^9$	$3,49 \times 10^9$	$2,32 \times 10^9$
3	9	27	18	30	$6,86 \times 10^{13}$	$2,05 \times 10^{14}$	$1,37 \times 10^{14}$
4	27	81	54	40	$4,05 \times 10^{18}$	$1,22 \times 10^{19}$	$8,11 \times 10^{18}$
5	81	243	162	50	$2,39 \times 10^{23}$	$7,18 \times 10^{23}$	$4,79 \times 10^{23}$

Esta tabla muestra que después de 50 ciclos se ha formado prácticamente el equivalente a 1 mol de agua, siempre que exista un exceso de hidrógeno y oxígeno en el sistema. En general existe una competencia entre la velocidad de generación de radicales HO y su desaparición.

Un mecanismo simplificado aplicable a bajas presiones es el siguiente



En este caso, la etapa de iniciación ocurre por la generación de portadores por descargas eléctricas, llama, etc.

Para este mecanismo, las relaciones entre especies reactivas en estado estacionario son:

$$\frac{[O]}{[H]} = \frac{k_2[O_2]}{k_3[H_2]} \qquad \frac{[HO]}{[H]} = \frac{2 \cdot k_2[O_2]}{k_4[H_2]}$$

## Cinética de las Reacciones de polimerización

Un polímero se forma por una reacción en cadena a partir de unidades monoméricas e iniciada por la formación de intermediarios que son radicales libres del monómero. Este radical  $M\bullet$  (donde el símbolo  $\bullet$  representa que existe un electrón desapareado), se adiciona a otro monómero para dar un nuevo radical en una serie de etapas de propagación formando rápidamente polímeros de número variable de unidades, hasta que dos unidades se combinan en la etapa de polimerización.

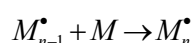
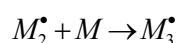
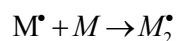
Las reacciones de terminación conducen a polímeros con números distintos de unidades monoméricas. Como consecuencia, estos polímeros presentarán una distribución de pesos moleculares, los que se ponen en evidencia en que la medida de esta magnitud, a partir de propiedades coligativas se determina un promedio estadístico de pesos moleculares. Este tipo de peso molecular es el promedio sobre el número de polímeros con diferentes unidades monoméricas y se llama peso número  $M_n$ . Sin embargo, a partir de medidas de dispersión de luz, se obtiene un peso molecular que está relacionado con el tamaño de la partícula, y como las más grandes dispersan más eficientemente la radiación electromagnética, la magnitud que se mide se denomina peso molecular peso,  $M_w$ . A partir de medidas de viscosidad se determina un peso molecular más cercano a  $M_w$ . Otros valores de pesos moleculares pueden determinarse a partir de medidas de sedimentación.

Estas distribuciones de pesos moleculares es siempre característica de polímeros sintéticos. Los polímeros naturales, por el contrario, que juegan un papel específico en procesos biológicos tienen pesos moleculares bien definidos.

En las reacciones de polimerización están presentes las tres etapas principales de las reacciones en cadena. En general, para la etapa de iniciación se requiere la presencia de un iniciador I, normalmente un peróxido, que por reacción térmica, genera intermediarios reactivos que inducen la generación de radicales del monómero  $M\bullet$ . En el siguiente esquema de reacciones se describen los procesos involucrados en una reacción de polimerización, donde se describe la propagación de la cadena que se supondrá que es la misma constante de velocidad e independiente de la longitud de la cadena.



b.- propagación



c.- terminación



[R] indica la concentración total de los radicales. Aplicando estado estacionario a los radicales R.

$$k_i \cdot [M] \cdot [I] = 2 \cdot k_t \cdot [R]^2 \Rightarrow [R] = \sqrt{\frac{k_i}{2 \cdot k_t}} \cdot \sqrt{[M] \cdot [I]} \qquad \text{Ec. 8.53}$$

En la aproximación de estado estacionario, la velocidad de iniciación es igual a la velocidad de terminación. La velocidad de desaparición del monómero está relacionada con la etapa de propagación

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot [R] \Rightarrow -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot \sqrt{\frac{k_i}{2 \cdot k_t}} \cdot [M]^{3/2} \cdot [I]^{1/2} \quad \text{Ec. 8.54}$$

Introduciendo el concepto de longitud de la cadena cinética  $\chi$ , definida como el cociente entre la velocidad de propagación y la velocidad de iniciación, se obtiene

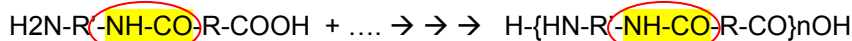
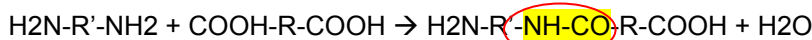
$$\chi = k_p \cdot \sqrt{\frac{1}{2 \cdot k_i \cdot k_t}} \cdot \frac{[M]^{1/2}}{[I]^{1/2}} \quad \text{Ec. 8.55}$$

Algunas consecuencias de esta relación son las siguientes:

- La longitud media del polímero y en consecuencia su peso molecular promedio es tanto mayor si la velocidad de terminación es más lenta que las etapas de propagación,
- A igual velocidad de propagación que de terminación, los polímeros no crecen y la longitud media es aproximadamente la unidad,
- A menor velocidad de iniciación (que depende tanto de  $k_i$  como de la  $[I]$ ), mayor es la longitud media de la cadena y mayor el peso molecular promedio.

### Polimerización en etapas

Estas polimerizaciones se observan durante la síntesis de poliéster y poliuretanos. En este tipo de polimerización, las dimensiones del polímero se incrementan en una sucesión de etapas consecutivas similares, en cada una de las cuales puede eliminarse una molécula pequeña (por ejemplo moléculas de agua, pero el proceso puede ocurrir sin este tipo de eliminación). Si se parte de un monómero A que presenta un grupo ácido (por ejemplo COOH-R-COOH) y de un segundo monómero que contiene un grupo básico B del tipo por ejemplo H<sub>2</sub>N-R'-NH<sub>2</sub>, y reaccionan formando un dímero, y luego un trímero, etc., se tendrá



Si la constante de velocidad de las etapas de condensación de los monómeros son independientes de la longitud del polímero (se supone por simplicidad en el tratamiento), la velocidad de condensación debería seguir una ley de segundo orden con respecto a cada uno de los grupos funcionales de A por ejemplo. Esta ley tiene la forma

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$$

La solución tiene la forma ya estudiada  $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$  o su equivalente  $[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 \cdot k \cdot t}$

La fracción  $p$  de grupos condensados es:

$$p = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{[A]_0 \cdot k \cdot t}{1 + [A]_0 \cdot k \cdot t} \Rightarrow \frac{1}{1-p} = 1 + [A]_0 \cdot k \cdot t \quad \text{Ec. 8.56}$$

La probabilidad  $P_n$  de obtener un polímero con  $n$ -unidades se calcula de la siguiente forma:

- $p$  es la probabilidad de que un grupo A se haya unido a otra molécula,
- la probabilidad de que  $n-1$  unidades hayan reaccionado y un grupo A quede sin reaccionar está dado por  $p^{n-1}$ ,
- la probabilidad de formación de un polímero con  $n$  unidades monoméricas es el producto de dos probabilidades, la relacionada con la probabilidad descrita en el párrafo anterior  $p^{n-1}$  y la probabilidad de tener un grupo sin reaccionar  $(1-p)$

$$P_n = p^{n-1} \cdot (1-p)$$

Esta probabilidad está normalizada, y recordando la suma de una serie geométrica,

$$\sum_{n=1} P_n = (1-p) \sum_{n=1} p^{n-1} \quad \text{como} \quad \sum_{n=1} p^{n-1} = 1 + p + p^2 + p^3 + \dots = \frac{1}{1-p} \quad \text{entonces} \quad \sum_{n=1} P_n = 1$$

La longitud media de la cadena  $\langle n \rangle = \sum_{n=1} n \cdot P_n$  .

La sumatoria  $\sum_{n=1} n \cdot P_n = \sum_{n=1} n \cdot p^{n-1} \cdot (1-p) = (1-p) \cdot (1+2p+3p^2+\dots+np^{n-1}+\dots) = (1-p) \frac{1}{(1-p)^2} = \frac{1}{1-p}$

Reemplazando en la definición de  $\langle n \rangle$  y considerando la Ec. 8.56

$$\langle n \rangle = \frac{1}{1-p} = 1 + [A]_0 \cdot k \cdot t \quad \text{Ec. 8.57}$$

Para obtener polímeros de alto peso molecular, se requiere contar con valores de  $p$  cercanos a la unidad.

## CAPÍTULO 9

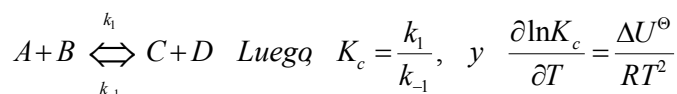
# Aspectos básicos de la cinética química. Teoría de las velocidades absolutas de reacción. Complejo activado

### Introducción

Las ideas actuales que sustentan los aspectos fundamentales de la cinética química, y que la elevan de una disciplina empírica a uno de los capítulos básicos de la química y de la fisicoquímica moderna, nacen en la primera década del siglo XX. En 1910, el químico francés René Marcelin (1881-1914) propuso de manera precisa, que durante las reacciones químicas, las sustancias reaccionantes pasan a través de un estado "activado". Pero no es hasta 1935, que la teoría de las velocidades de reacción absolutas fuera desarrollada por Henry Eyring (1901-1981), uno de los grandes químicos del siglo XX.

Con anterioridad (1884), Van't Hoff formuló algunas ideas empíricas tendientes a explicar la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura.

Consideremos la reacción reversible y planteemos la constante de equilibrio y su dependencia con la temperatura,



Por similitud con la ecuación para  $K_c$ , Van't Hoff propuso  $\frac{\partial \ln k_1}{\partial T} - \frac{\partial \ln k_{-1}}{\partial T} = \frac{\Delta U^\ominus}{RT^2}$

La intuición de Van't Hoff se basó en la idea de que a medida que los reactivos se convierten en productos, deben pasar por un estado intermedio de energía  $U^\ddagger$  que es el mismo para la reacción directa como la inversa. Por lo tanto,

$$A \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} = \frac{\Delta U^\ominus}{RT^2} = \frac{U_P^\ominus - U_R^\ominus}{RT^2} = \frac{(U^\ddagger - U_R^\ominus) - (U^\ddagger - U_P^\ominus)}{RT^2} = \frac{E_{a,1} - E_{a,-1}}{RT^2} \Rightarrow \frac{\partial \ln k_1}{\partial T} = \frac{E_{a,1}}{RT^2} \quad y \quad \frac{\partial \ln k_{-1}}{\partial T} = \frac{E_{a,-1}}{RT^2}$$

Esta interpretación conduce, suponiendo que las energías no dependen de la temperatura, conduce a una dependencia con la temperatura del tipo

$$\ln k = C - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Ec. 9.1}$$

En 1889, Arrhenius retoma las ideas de Van't Hoff y propone que se debe establecer un equilibrio entre moléculas normales y moléculas excitadas, las que pueden convertirse en productos sin requerimientos energéticos adicionales. El impacto de sus ideas y su creciente influencia en las ciencias de fines del siglo XIX, determinaron que la Ec. 9.1 fuera posteriormente reconocida como la ecuación de Arrhenius, de manera que,

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ec. 9.2}$$

En esta expresión la energía  $E_a$ , llamada de activación se considerada independiente de la temperatura, y al factor  $A$  como factor pre-exponencial.

La idea que la energía de activación debía ser una función de la temperatura ya estaba presente tanto en Van't Hoff como en Arrhenius. En 1983, uno de los colaboradores de Van't Hoff propuso la siguiente expresión para la constante de velocidad (D.M Kooij),

$$\ln k = A' - \frac{B}{T} + m \cdot \ln T \quad \text{o también} \quad k = A \cdot T^m \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{con} \quad E_a = B \cdot R \quad \text{Ec. 9.3}$$



El parámetro  $m$  depende de la reacción considerada ( $\ln A = A'$ ). La ecuación de Arrhenius surge de consideraciones empíricas sin considerar el mecanismo íntimo de las reacciones químicas.

Actualmente, la energía de activación  $E_a$  se interpreta como la altura de la barrera energética que deben superar las moléculas del conjunto con energías promedios del orden de  $kT$ , para poder convertirse en productos (y viceversa). Esta energía es un parámetro experimental cuya definición es

$$E_a = RT^2 \left( \frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_p \quad \text{Ec. 9.4}$$

Entre 1910 y 1935 se formularon distintas aproximaciones al problema.

Por un lado, la teoría de colisiones sirvió de base para una estimación razonable del factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius. Como hemos visto con anterioridad, la teoría de colisiones con restricción en la energía  $\epsilon_0$  o también con restricción en el momento sobre la línea que une los centros de masa, permite obtener la siguiente expresión para la constante de velocidad de una reacción bimolecular,  $k_{col}$ :

$$k_{col} = N_0 \cdot \pi \sigma^2 \cdot \langle c_{rel} \rangle \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_0}{kT}\right)$$

Siendo  $c_{rel}$  la velocidad relativa de las moléculas a esa temperatura.

Se debe al aporte de Por otro lado, y basado en las consideraciones realizadas en 1910 por el francés René Marcelin (1885-1914, muerto prematuramente en la Primer Guerra Mundial), se reformuló la interpretación de Van't Hoff, y se planteó que la constante de equilibrio  $K_c$  podría escribirse en términos de la energía libre de reacción en el estado estándar,

$$\ln K_c = -\frac{\Delta G^\ominus}{RT}$$

De manera similar a las consideraciones de Van't Hoff-Arrhenius, las constantes de velocidad pueden expresarse como

$$\ln k = C - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$$

Con  $\Delta G^\ddagger$  representando la energía libre de activación. Luego,  $k = v^\ddagger \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$

El factor  $v^\ddagger$  debería ser el mismo para todas las reacciones. Recordando la definición del cambio de energía libre,  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  a temperatura constante,

$$k = v^\ddagger \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger}{RT}\right) = v^\ddagger \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad \text{Ec. 9.5}$$

Esta formulación no explicaba el significado de  $v^\ddagger$ . Se debe a Henry Eyring, quien, en cooperación con Michael Polanyi, una interpretación a este parámetro basado en el empleo de las superficies de energía potencial construidas con herramientas propias de la mecánica cuántica y de la termodinámica estadística. Este análisis, desarrollado en la década de 1930 sentó las bases moderna de la teoría del estado de transición, también llamada de las velocidades absolutas o del complejo activado.

## Teoría del estado de transición. Consideraciones generales

La teoría del estado de transición se basa en una idea sencilla pero importante por su utilidad. Postula la existencia del complejo activado y predice el valor absoluto del factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius. Sin embargo, para el cálculo de la constante de velocidad se requiere conocer con detalle la superficie de energía potencial (construida en la aproximación de Born-Oppenheimer) para determinar la energía de activación. Esta superficie puede ser compleja y por ser una superficie en varias dimensiones, conviene hablar con mayor propiedad de una "hipersuperficie" de energía potencial. En la actualidad se cuenta con importantes herramientas de cálculo molecular que, en las reacciones elementales predicen con mucha precisión los comportamientos experimentales observados.

Sobre esta superficie se combinan la mecánica cuántica molecular y la dinámica molecular. Como discutiremos, el complejo activado es una configuración particular sobre la superficie, que se encuentra sobre uno de sus puntos de ensilladura (se supone en principio que hay uno sólo). No es objetivo de la teoría analizar qué es lo que ocurre antes que se alcance la configuración del complejo activado, pero a pesar de considerar un sistema que no se encuentra en equilibrio estricto, se postula el complejo activado existe en estado

de cuasi-equilibrio con sus reactivos, por lo que podrá introducirse una constante de equilibrio  $K^\#$ , la cual podrá analizarse sobre la base de la termodinámica estadística.

Comenzaremos con el análisis la superficie de energía potencial.

## Superficies de energía potencial

Consideremos un sistema de dos partículas sobre las que se supondrá que no están sometidas a campos externos. Además supondremos conocidas sus respectivas estructuras internas (distancias internucleares, ángulos de enlaces, etc.).

Las superficies de energía potencial se construyen sobre la base de la aproximación de Born-Oppenheimer.

Recordando las Ec. 5.1 a 5.6 del Capítulo 5 es posible avanzar con mayor profundidad en la descripción de las superficies de energía potencial y sus aplicaciones a la cinética química. Sea  $\hat{H}$  es el operador de Hamilton total y  $\Omega(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r})$  es la función de onda total separada en una que describe los movimientos de los electrones y la otra el movimiento de los núcleos en el campo creado por los electrones, y además se cumple que  $\hat{H}_e\Phi_e(\mathbf{r})=E_e(R)\Phi_e(\mathbf{r})$ . Al aplicar el operador  $\hat{H}$  se tendrá

$$\hat{H}\Omega(R)\Phi_e = \left( \hat{T}_{nuclear} + H_e \right) \Omega(R)\Phi_e = -\hbar^2 \sum_{M_A} \frac{1}{M_A} \Phi \nabla_A^2 \Omega + E_e(R) \Omega(R) \Phi_e - \hbar^2 \sum_{M_A} \frac{1}{M_A} \left[ \nabla_A \Omega \cdot \nabla_A \Phi_e + \Omega \cdot \nabla_A^2 \Phi_e \right]$$

$$= E \Omega(R) \Phi_e$$

Multipliquemos por  $\Phi_e^*$  e integremos con la condición de que  $\langle \Phi_e | \Phi_e \rangle = 1$  Así se obtiene

$$E \cdot \Omega(R) = \hat{T}_{nuclear} \Omega + E_e(R) \cdot \Omega(R) + C \quad \text{Ec. 9.7}$$

o

$$E \cdot \Omega(R) = \left( \hat{T}_{nuclear} + E_e(R) \right) \cdot \Omega(R) + C$$

$$C = -\hbar^2 \sum_{M_A} \frac{1}{M_A} \nabla_A \Omega \int \Phi_e^* \nabla_A \Phi_e dV - \hbar^2 \sum_{M_A} \frac{1}{M_A} \Omega \int \Phi_e^* \nabla_A^2 \Phi_e dV \quad \text{Ec. 9.8}$$

El término C describe el acoplamiento entre el estado electrónico considerado y el gradiente que describe los movimientos nucleares en la molécula.

Sin embargo, no existe ninguna razón a priori para tomar una única solución para los movimientos nucleares y electrónicos. Por este motivo, podemos proponer una solución general, de manera que la función de onda de la molécula pueda escribirse en el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer de la siguiente manera,

$$\Psi(r, R) = \sum_{\ell} \Omega_{\ell} \Phi_{e,\ell} \quad \text{Ec. 9.9}$$

En la Ec. 9.9, la función de onda total se expresa como una combinación lineal de soluciones que asocian distintos estados electrónicos indicados con la letra  $\ell=1,2,\dots$

La aplicación del operador de Hamilton a la Ec. 9.9, conduce a expresiones similares a las Ec. 9.7 y 9.8.

$$\left( \hat{T}_{nuclear} + E_e(R) \right) \Omega(R) = E \cdot \Omega_{\ell} + C_{\ell} \quad \text{Ec. 9.10}$$

con

$$C_{\ell} = \sum_{s,\ell} \hat{C}_{s,\ell} R_{\ell} \quad y \quad \hat{C}_{s,\ell} = -\hbar^2 \sum_{M_A} \frac{1}{M_A} \left( \int \Phi_e^* \nabla_A \Phi_e dV \right) \cdot \nabla_A + \left( \int \Phi_e^* \nabla_A^2 \Phi_e dV \right) \cdot \text{Ec. 9.11}$$

En la Ec. 9.11, el operador  $C_{s\ell}$  describe el acoplamiento entre los estados electrónicos  $\ell$  y  $s$  resultante de los movimientos nucleares.

Si la energía de los estados  $s$ -ésimo y  $\ell$ -ésimo es muy grande, entonces

$$C_{\ell} = \sum_{s,\ell} \hat{C}_{s,\ell} R_{\ell} \approx 0 \quad \text{Ec. 9.12}$$

Cuando este término de acoplamiento es estrictamente cero, entonces se dirá que la aproximación de BOrn-Oppenheimer será adiabática, por lo que valdrá.

$$\left( \hat{T}_{nuclear} + E_e(R) \right) \Omega(R) = E \cdot \Omega(R) \quad \text{Ec. 9.13}$$

Con  $E_c(R)$  representando la energía potencial asociada con la distribución espacial de los núcleos. La Ec. 9.13 es la base para construir superficies de energía potencial y trabajar en la aproximación adiabática.

¿Qué ocurre, si en el curso de la reacción dos superficies de energía potencial se interceptan para alguna configuración dada de los núcleos?. La aproximación de Born-Oppenheimer no puede ser aplicada. Este tema lo analizaremos en la siguiente sección.

## Intersección de curvas de energía potencial

Supongamos que dos estados electrónicos, cuyas funciones de onda son  $\phi_1$  y  $\phi_2$ , y sean  $c_1$  y  $c_2$  coeficientes a ser determinados y que describen la combinación lineal entre los estados indicados. Así

$$\Psi = c_1 \cdot \phi + c_2 \cdot \phi_2 \quad \text{con} \quad \hat{H}\phi_1 = E_1\phi_1 \quad \text{y} \quad \hat{H}\phi_2 = E_2\phi_2$$

La energía asociada con la función  $\Psi$  cumple con la ecuación de Schrödinger,  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , de la que se puede hallar una expresión para la energía, tal como se discutió en el capítulo 5. Aplicando el teorema variacional y recordando la Ec. 5.17, los coeficientes que hacen mínima la energía  $E$  deben resultar del análisis del determinante siguiente secular

$$\begin{vmatrix} E_1 - E & H_{12} - E \cdot S_{12} \\ H_{21} - E \cdot S_{21} & E_2 - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{con} \quad S_{ij} = \int \phi_j^* \phi_i dV \quad \text{y} \quad H_{ij} = \int \phi_j^* H \phi_i dV = H_{ji} \quad \text{Ec. 9.14}$$

Si las funciones de onda de los estados electrónicos son ortogonales, entonces las energías que resultan como soluciones de la Ec. 9.14 son

$$E_{\pm} = \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4 \cdot H_{12}^2} \quad \text{y} \quad E_{\pm} = \frac{E_1 + E_2}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4 \cdot H_{12}^2} \quad \text{Ec. 9.15}$$

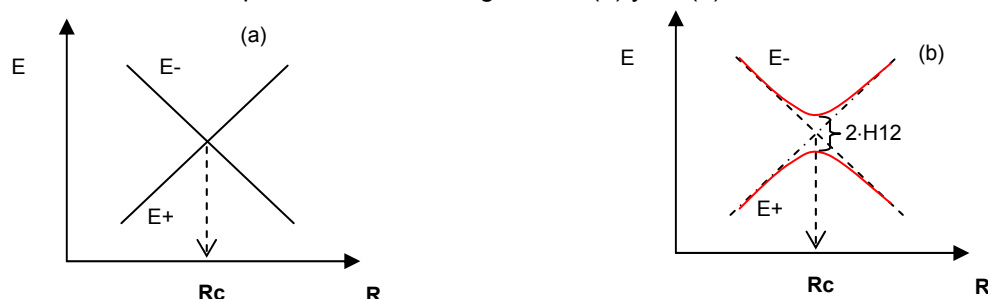
Si las curvas o superficies de energía potencial se cruzan,  $E_+ = E_-$  y simultáneamente  $H_{12} = 0$ .

Un aspecto importante a considerar es la simetría asociada con las funciones de onda electrónicas. Así, tenemos dos situaciones generales, recordando que  $H_{12}$  depende de la distancia relativa de los núcleos.

(a) Si estos estados tienen simetría diferente,  $H_{12} = 0$  y puede existir alguna configuración de los núcleos para para la cual  $E_1 = E_2$ . Indicaremos como  $R_c$  a esta configuración crítica.

(b) Cuando estas funciones de onda tienen la misma simetría, la integral  $H_{12} \neq 0$ , no existe ninguna configuración espacial para que haya entrecruzamiento a la configuración  $R_c$ .

Estas situaciones se esquematizan en las Figuras 9.1(a) y 9.1(b)



**Figura 9.1:** Representación esquemática de dos superficies de energía potencial. (a) el entrecruzamiento es posible si los estados poseen simetrías diferentes (b) el entrecruzamiento no tiene lugar y se genera un reordenamiento electrónico en la región crítica. Las superficies se hallan separadas energéticamente en  $2H_{12}$ .

La situación descrita en la Figura 9.1b, requiere algunas consideraciones a partir de la Ec. 9.15. En efecto.

Si  $E_1 = E_2$  y  $H_{12} \neq 0$ , en la configuración  $R_c$ , entonces,

$$E_+ = E_1 + H_{12} \quad \text{y} \quad \Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2) \quad \text{Ec. 9.16}$$

$$E_- = E_1 - H_{12} \quad \text{y} \quad \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2)$$

La diferencia de energía entre las superficies a la configuración crítica es  $2H_{12}$ .

Es interesante observar como es el comportamiento límite de las soluciones indicadas en la Ec. 9.15 para configuraciones alejadas a la crítica. En estas condiciones, si  $R \neq R_c$ , entonces  $H_{12} \ll E_1 - E_2$ . Con estas consideraciones,

$$E_+ = E_1 - \frac{H_{12}^2}{E_1 - E_2} \quad y \quad E_- = E_2 - \frac{H_{12}^2}{E_1 - E_2} \quad \text{Ec. 9.17}$$

Para configuraciones de los núcleos que entran en reacción muy alejada de la crítica,  $H_{12} \rightarrow 0$ . En estos casos, es sencillo concluir que

$$\text{Si } R \gg R_c, H_{12} \rightarrow 0, \quad , \text{ entonces, } E_+ \rightarrow E_1 \quad \text{con } \Psi_+ \rightarrow \phi_1 \quad y \quad E_- = E_2 \quad \text{con } \Psi_- \rightarrow \phi_2$$

Este resultado corresponde a la situación cercana a la inicial para las configuraciones de los reactivos y de los productos.

## Elementos de teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. Implicancias en cinética química y espectroscopía

La teoría de perturbaciones es una de las herramientas más adecuada para resolver distintos tipos de problemas en estructura molecular.

El análisis y sus aplicaciones se realizó en condiciones estacionarias para el sistema. Sin embargo, en una reacción química, y en forma similar cuando un sistema se aparta del equilibrio en presencia de un campo periódico, como el de la radiación electromagnética.

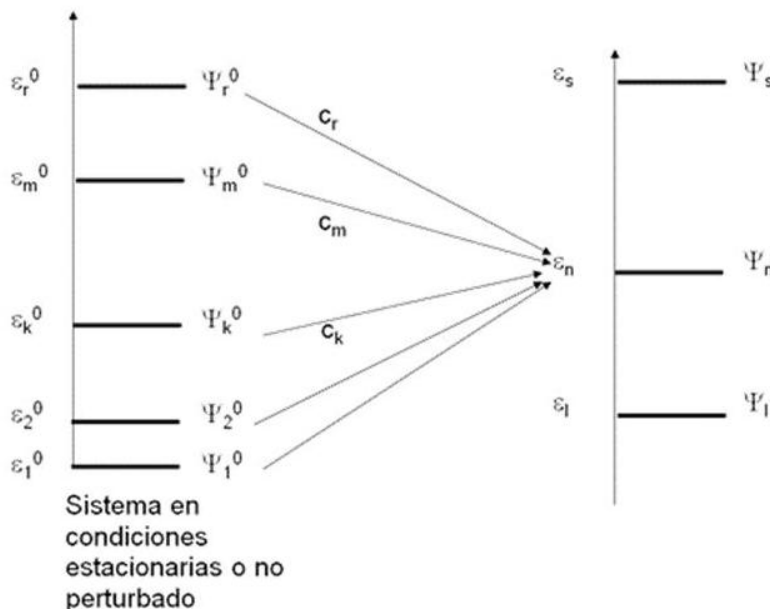
En estado estacionario tenemos,

$$\hat{H}_0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0 \quad \forall n; \quad \text{con } \hat{H}_0 \text{ independiente del tiempo.} \quad \text{Ec. 9.18}$$

Si  $\hat{H}'(t)$  es una perturbación que modifica al hamiltoniano y la función de onda. Luego,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \quad y \quad \hat{H} \Psi = \hat{H}_0 \Psi + \hat{H}' \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \text{Ec. 9.19}$$

Ahora  $\Psi$  puede expresarse sobre la base de las funciones de onda de los estados estacionarios  $\Psi_n^0$  donde  $n$  es la  $\Psi$  que describe el estado  $n$ -ésimo. En la Figura 9.2 se esquematiza como analizar plantear la manera de trabajar con las funciones de onda no perturbadas



**Figura 9.2:** Esquema de base para el análisis de la descripción de los estados perturbados trabajando con la información de los estados no perturbados.

La función de onda  $\Psi$  del estado  $n$ -ésimo se puede expresar como

$$\Psi = \sum c_n(t) \cdot \Psi_n^0(r, t) \quad \text{Ec. 9.20}$$

Debemos recordar que la función de onda total tiene una componente espacial y otra temporal de la siguiente forma.

$$\Psi_n^0(r, t) = \phi_n^0(r) \cdot g(t) = \phi_n^0(r) \cdot \exp\left[-i \frac{E_n}{\hbar} t\right] \quad \text{Ec. 9.21}$$

Luego, trabajando con las Ec. 9.19 y 9.21 se obtiene

$$\hat{H} \sum_n \Psi_n = \sum_n c_n(t) \cdot \hat{H}_0 \Psi_n^0(r, t) = \sum_n c_n(t) \cdot \hat{H}_0 \Psi_n^0(r, t) + \sum_n c_n(t) \cdot \hat{H}' \Psi_n^0(r, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi_n}{\partial t} \quad \text{Ec. 9.22}$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_n}{\partial t} = i\hbar \sum_n \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} \cdot \Psi_n^0(r, t) + i\hbar \sum_n c_n(t) \cdot \frac{\partial \Psi_n^0(r, t)}{\partial t} \quad \text{Ec. 9.23}$$

Debemos recordar  $c^*.c$ , donde  $c$  es un coeficiente de una combinación lineal de estados es la medida de la contribución de ese estado en cuestión y en este caso de la función de onda del sistema perturbado.

La comparación término a término entre las Ec. 9.22 y 9.23,

$$\sum_n c_n(t) \cdot \hat{H}_0 \Psi_n^0(r, t) = i\hbar \sum_n c_n(t) \cdot \hat{H}_0 \frac{\partial \Psi_n^0(r, t)}{\partial t} \quad \text{Ec. 9.24}$$

$$\sum_n c_n(t) \cdot \hat{H}' \Psi_n^0(r, t) = i\hbar \sum_n \frac{\partial c_n}{\partial t}(t) \cdot \hat{H}' \Psi_n^0(r, t) \quad \text{Ec. 9.25}$$

Multiplicando la Ec. 9.25 e introduciendo la expresión dada por la Ec. 9.21 se obtiene

$$i\hbar \frac{\partial c_m}{\partial t} = \sum_n c_n \cdot H'_{mn} \cdot \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n) \cdot t\right] \quad \text{con} \quad H'_{mn} = \langle \phi_m^0 | \hat{H}' | \phi_n^0 \rangle \quad \text{Ec. 9.26}$$

Conociendo el  $m$ -ésimo coeficiente al tiempo  $t$ , la probabilidad de hallar al sistema en el  $m$ -ésimo estado estará dada por la expresión

$$c_m^*(t) \cdot c_m(t) = |c_m|^2 \quad \text{Ec. 9.27}$$

Consideremos que a tiempos  $t \leq -\infty$ , el sistema se halla en el  $r$ -ésimo estado estacionario y que  $\hat{H}'$  sea una perturbación pequeña, de tal manera que para cualquier esta  $m$ -ésimo estado distinto del  $r$ -ésimo al tiempo posterior se cumpla

$$c_m^*(t) \cdot c_m(t) \ll c_r^*(t) \cdot c_r(t) \quad \text{con} \quad c_r^*(t) \cdot c_r(t) \approx 1 \quad \text{a} \quad t = t_0 \quad \text{Ec. 9.28}$$

Para la transición  $r \rightarrow m$  se puede calcular a partir de la Ec. 9.26 considerando dos estados. De esta manera

$$i\hbar \frac{\partial c_m}{\partial t} = c_r(t_0) \cdot H'_{rm} \cdot \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_r) \cdot t\right] \quad \text{Ec. 9.29}$$

Si la integral  $H'_{mn} = \langle \phi_m^0 | \hat{H}' | \phi_n^0 \rangle$  no depende del tiempo, la integración de la Ec.9.29 tiene como solución

$$c_m = \frac{H'_{rm} \cdot \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_r)t\right] - 1}{E_m - E_r} \quad \text{Ec. 9.30}$$

Multiplicando por la conjugada,

$$|c_m|^2 = \frac{H'_{rm} \cdot \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_m - E_r)t\right] - 1}{E_m - E_r} \times \frac{H'_{rm} \cdot \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_r)t\right] - 1}{E_m - E_r} = \frac{(H'_{rm})^2 \cdot \left[ \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_m - E_r)t\right] - 1 \right] \times \left[ \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_r)t\right] - 1 \right]}{(E_m - E_r)^2}$$

Introduciendo la definición de seno como  $\text{sen } x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$ , en la ecuación previa, se obtiene

$$|c_m|^2 = \frac{4 \cdot (H'_{rm})^2 \cdot \text{sen}^2\left[\frac{E_m - E_r}{2\hbar} t\right]}{(E_m - E_r)^2} \quad \text{Ec. 9.31}$$

Recordando la relación de Bohr, la frecuencia para el cambio  $r \rightarrow m$ , permite escribir la Ec. 9.31 como

$$E_m - E_r = h \nu_{mr} = \hbar \cdot \omega_{mr}$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular. Luego,

$$|c_m|^2 = \frac{4 \cdot (H'_{rm})^2 \cdot \text{sen}^2 \left[ \frac{\omega_{mr} t}{2} \right]}{\hbar^2 \cdot \omega_{mr}^2} \quad \text{Ec. 9.32}$$

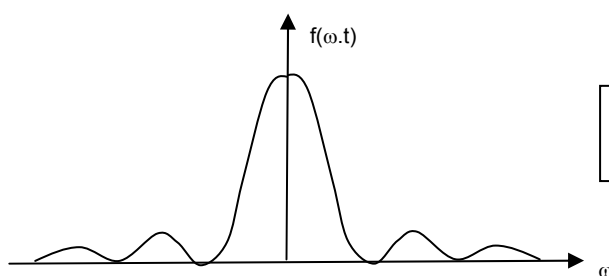
La Ec. 9.32 da la probabilidad de hallar al sistema en el estado m-ésimo al tiempo t cuando a  $t \leq -\infty$  se hallaba en el estado r-ésimo.

La probabilidad por unidad de tiempo estará dada por

$$P_{mr} = \frac{|c_m|^2}{t} = \frac{4 \cdot (H'_{rm})^2 \cdot \text{sen}^2 \left[ \frac{\omega_{mr} t}{2} \right]}{\hbar^2 \cdot t \cdot \omega_{mr}^2} \quad \text{Ec. 9.33}$$

En la Fig. 9.3 se representa la Ec. 9.33, trabajando con el núcleo de la función

$$f(t \cdot \omega_{mr}) = \frac{\text{sen}^2 \left[ \frac{\omega_{mr} t}{2} \right]}{t \cdot \omega_{mr}^2}$$



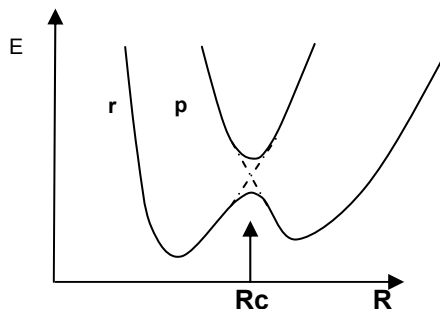
**Figura 9.3:** Comportamiento de la probabilidad por unidad de tiempo de hallar al sistema en el estado m-ésimo.

La Figura 9.3 nos muestra que la mayor probabilidad se observa cuando, a consecuencia de la perturbación, la energía del estado de partida coincide con la del estado de llegada. Esta situación indica que la perturbación induce oscilaciones en los estados de partida y cuando la diferencia de energía es cero, la probabilidad por unidad de tiempo es máxima. Este resultado es compatible con el principio de conservación de la energía. Los casos donde no se cumple, de ocurrir presentan una probabilidad muy baja.

### Ecuación de Landau-Zerner

Consideremos un sistema que se halla en la configuración de reactivos, y que en el curso de la reacción experimenta cambios en la configuración electrónica para dar productos. Si las curvas de energía potencial que describe la configuración de los reactivos y la de los productos poseen la misma simetría, no se deben cruzar como se esquematizan en la Figura 9.1.

En la Figura 9.4 se esquematizan las configuraciones de los reactivos y de los productos. A la distancia  $R_c$ , las curvas deberían cruzarse, pero el principio de Born-Oppenheimer no distingue entre las simetrías de las funciones de onda que describen estas curvas de energía potencial. Las nuevas superficies de energía potencial para el caso de simetrías idénticas son entonces equivalentes a las esquematizadas en la Figura 9.1.



**Figura 9.4:** Esquema cualitativo que permite observar el cambio de la configuración de los reactivos a la de los productos. En el proceso, la función de onda  $\Psi$  cambia de la configuración propia del o de los reactivos ( $r=1$ ) en el curso de la reacción y termina en la correspondiente al producto o los productos ( $p=2$ ).

El análisis de la Fig. 9.4 permite observar que

$$R \ll R_c \Rightarrow \Psi \approx \phi_1, \text{ mientras que } R \gg R_c \Rightarrow \Psi \approx \phi_2 \quad \text{Ec. 9.34}$$

Surge la pregunta de cuánto vale la probabilidad de que un sistema, inicialmente en el estado 1 a  $t \rightarrow \infty$ , se halle en el estado 2 al tiempo  $t \rightarrow \infty$ . En una reacción química esta pregunta es equivalente a evaluar cual es la probabilidad de que los reactivos en la configuración de los reactivos pase a la configuración de los

productos. Este proceso se puede evaluar analizando los desplazamientos sobre la superficie de energía potencial esquematizada en las Fig. 9.3 y 9.4,

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} |c_1|^2 = 1 \quad \text{y} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} |c_2|^2 = 0. \text{ Interesa conocer cuanto vale } \lim_{t \rightarrow \infty} |c_2|^2 = 1$$

Para ello debe resolverse el sistema de ecuaciones que surgen de la Ec. 9.29 para la evaluación de los coeficientes de la combinación lineal para dos estados,

$$i\hbar \frac{\partial c_1}{\partial t} = c_2(t) \cdot H'_{12} \cdot \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1) \cdot t\right] \quad \text{Ec. 9.36a}$$

$$i\hbar \frac{\partial c_2}{\partial t} = c_1(t) \cdot H'_{12} \cdot \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1) \cdot t\right] \quad \text{Ec. 9.36b}$$

En este análisis debe eliminarse el coeficiente  $c_1$ , para lo cual conviene derivar respecto del tiempo la Ec. 9.36b. Luego, se obtiene (se omite la demostración)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |c_2(t)|^2 = 1 - \exp\left[-\frac{2\pi H_{12}^2}{\hbar \left| \frac{d(E_1 - E_2)}{dt} \right|}\right] \quad \text{Ec. 9.37}$$

Analizando los factores en la Ec. 9.37 puede concluirse cuales son las condiciones que se deben cumplir para que, partiendo de la configuración de los reactivos el sistema alcance la de los productos. En principio, el término exponencial debe ser menor a la unidad para que la probabilidad sea máxima y así garantizar que el proceso es adiabático (avanza sobre la misma superficie de energía potencial). Pero si este factor es mayor que la unidad, la probabilidad es baja y si el sistema parte de la configuración de los reactivos, continúe en dicha configuración. En estas condiciones partiendo de la condición inicial esquematizada en la Fig. 9.4, el sistema avanza alcanzando la superficie superior. El proceso ya no cumple la condición de adiabaticidad.

Un análisis más detallado muestra lo siguiente. El término  $\frac{d(E_2 - E_1)}{dt} = \frac{dE_2}{dt} - \frac{dE_1}{dt}$ . Este cambio de energía va acompañado con el cambio en la configuración. Así

$$\frac{d(E_2 - E_1)}{dt} = \frac{dE_2}{dR} \frac{dR}{dt} - \frac{dE_1}{dR} \frac{dR}{dt} = (\nabla E_2 - \nabla E_1) \frac{dR}{dt}$$

Los términos  $\nabla E_2$ ,  $\nabla E_1$  y  $dR/dt$  representan los gradientes a las curvas de energía potencial en la configuración crítica por un lado y la velocidad (V) con que el sistema avanza en el entorno de Rc.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |c_2(t)|^2 = 1 - \exp\left[-\frac{2\pi H_{12}^2}{\hbar \cdot V \cdot |\nabla E_2 - \nabla E_1|}\right] \quad \text{Ec. 9.38}$$

La probabilidad de observar al sistema en la configuración de los productos será baja si:

- El acoplamiento  $H_{12}$  es baja. Por lo tanto las superficies están energéticamente cercanas
- Las superficies son empinadas y la velocidad de cambio de las configuraciones de los núcleos son grandes.
- Una velocidad V alta, con superficies empinadas y  $H_{12}$  bajos, no dará tiempo a que la superficie en Rc relaje para permitir que un sistema se mantenga sobre la misma superficie de energía potencial.

Con los elementos desarrollados hasta ahora, se cuentan con las herramientas adecuadas para encarar la teoría del complejo activado.

## Teoría del complejo activado. Consideraciones generales

Consideremos la reacción  $A(g)+BC(g) \rightarrow AB(g)+C(g)$ . Las especies A y BC deben acercarse y en algún momento de tiempo entrar en reacción. La reacción implica un reordenamiento de la partícula con cambios energéticos para que un enlace se rompa y otro se forme a medida que el proceso avanza para dar AB y C. En este proceso deben ocurrir cambios de energía potencial ya que las energías de enlace no son iguales en los reactivos y en los productos.

La energía total ET de este par de partículas es suma de la energía cinética (T) y la energía potencial (V).

Es posible describir este proceso en términos de cambios entre las distancias del átomo A y las partículas B y C. Así llamando  $r_{AB}$ ,  $r_{AC}$  y  $r_{BC}$  a los vectores que describen estas distancias relativas entre estas partículas y por  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_C$  las distancias vistas desde el origen O un sistema de coordenadas de laboratorio, tal como se esquematiza en la siguiente Figura 9.5,

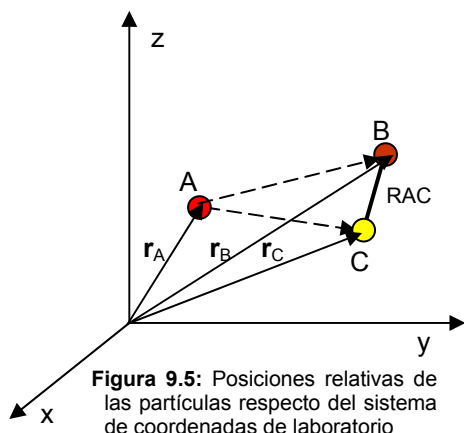


Figura 9.5: Posiciones relativas de las partículas respecto del sistema de coordenadas de laboratorio

La energía cinética  $T$  está definida por los cambios en el tiempo de las coordenadas  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_C$  para este sistema. Pero la energía potencial es sólo función de la distancia de separación entre las partículas.

Inicialmente, cuando la distancia del átomo A es infinita para cualquiera de las partículas B y C, la única energía potencial a considerar es la del enlace entre B y C. Digamos que es  $V(R_{BC}^0)$  donde  $R_{BC}^0$  es la distancia de equilibrio internuclear en la molécula diatómica BC.

Una vez que la reacción tuvo lugar, y se formó la molécula AB, la distancia del átomo C respecto de las partículas A y B debe ser infinita. La energía potencial en el estado final es la que proviene de la molécula AB a la distancia de equilibrio del enlace, digamos  $V(R_{AB}^0)$ .

La energía cinética total del sistema de partículas en curso de reacción puede escribirse como suma de dos contribuciones: la energía cinética del centro de masas  $T_{CM}$  y la energía cinética asociada a los movimientos relativos respecto de su centro de masas  $T_r$  (que se conserva durante la reacción).

En un sistema aislado, y en ausencia de fuerzas externas,  $T_{CM}$  debe ser constante. Si se resta esta contribución a la energía total,  $E_T$ , resulta  $E_T - T_{CM} = T_r + V$ . Como la energía no se crea ni se destruye,  $T_r$  y  $V$  pueden intercambiarse durante el curso de la reacción.

Durante el proceso que conduce desde  $A + BC$  hasta  $AB + C$ , el sistema ha experimentado cambios en la energía potencial desde  $V(R_{BC}^0) \rightarrow V(R_{AB}^0)$ .

El conjunto de valores de energía potencial resultante de los cambios relativos en las distancias entre las partículas  $V(r_{AB}, r_{AC}, R_{BC})$  para todas las distancias y ángulos distintos e independientes, conforman una familia de superficies de energía potencial.

Cuando se dice "todas las distancias y ángulos", se pretende describir las distintas configuraciones geométricas del sistema de partículas en el proceso de reacción.

Cada punto sobre esa superficie, que se designa como "punto representativo", corresponde a alguna de las configuraciones geométricas de las partículas que reaccionan y de sus productos, y su desplazamiento sobre esa superficie (definido por los cambios en las posiciones de las partículas), define la trayectoria de este punto representativo, y por lo tanto la evolución de la configuración geométrica en el tiempo.

En Figura 9.6 se representa cualitativamente la trayectoria del punto representativo sobre una superficie de energía potencial en términos de dos variables de distancia.

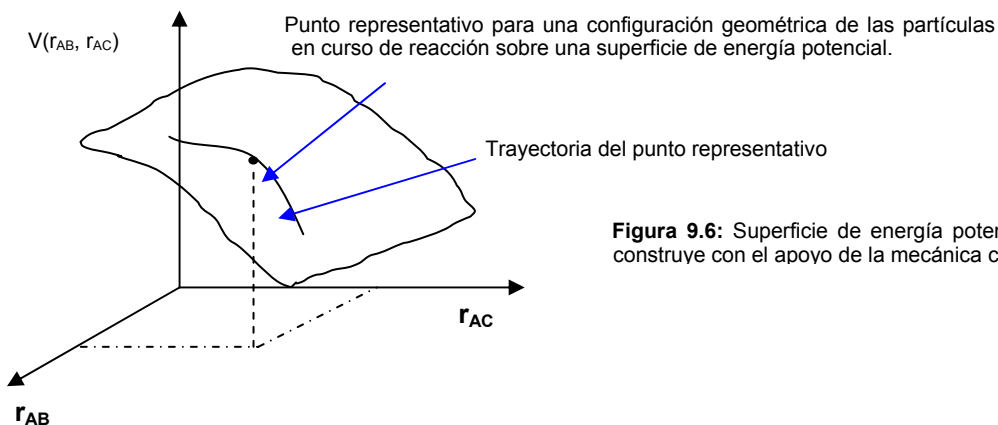


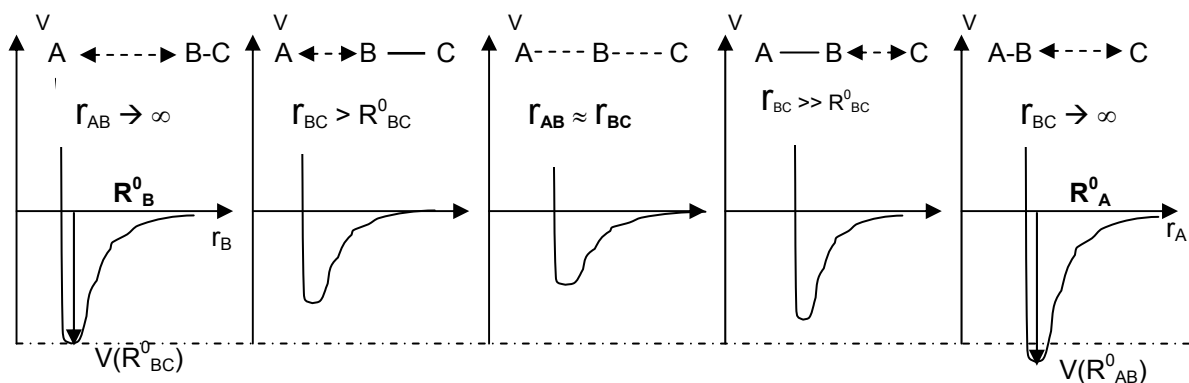
Figura 9.6: Superficie de energía potencial. La misma se construye con el apoyo de la mecánica cuántica molecular

En las reacciones químicas, la superficie de energía potencial puede presentar una configuración para la cual su valor alcanza un valor máxima energía. Para que la reacción tenga lugar, el punto representativo debe alcanzar esta configuración. En este proceso, parte de la energía cinética  $T_r$  debe convertirse en energía potencial  $V$  y debe tener el valor adecuado para alcanzar la configuración de máxima energía.

Se entenderá por complejo activado a la configuración del sistema de partículas donde la energía potencial sea máxima. La trayectoria sobre esa superficie que lleva desde los reactivos a los productos se asociará con la idea de una coordenada de reacción.

En la Figura 9.7 se esquematiza la variación de la energía potencial correspondiente a la reacción estudiada. La situación de los reactivos y de los productos se indican en los extremos y los cambios relativos que podrían observarse a medida que A se acerca a la especie BC. Luego de la configuración de "complejo activado" los posibles cambios a medida que C se aleja de la especie AB. Es importante señalar que estos cambios son los mismos si se estudia el proceso  $C + AB \rightarrow A + BC$  por el principio de reversibilidad microscópica.





**Figura 9.7:** Cambios de la energía potencial en función de las distancias relativas de los núcleos A, B y C.

En la Figura 9.7 se muestran los cambios cualitativos de energía potencial que resultan de acercarse (según un cierto ángulo) al átomo A hacia la molécula BC. A medida que la distancia entre A y B se acorta, la energía potencial se modifica, hasta alcanzar una configuración donde el sistema comienza a formar el enlace entre AB. Existen distintos cambios de energía potencial para los posibles ángulos de acercamiento, definido entre la línea que conecta a A con B y la línea del enlace original entre B y C. En el caso esquematizado en la Figura 9.7 se supone un acercamiento sobre la línea que une los centros de masas de las tres partículas.

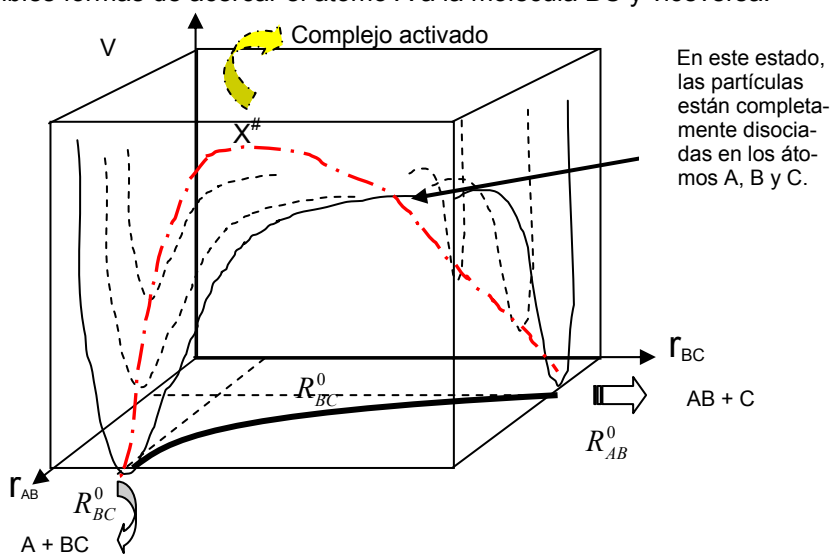
Estos cambios de energía potencial son los que se evalúan a partir de la aplicación de la mecánica cuántica molecular en el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer. Se plantea el sistema de partículas con una de las posibles configuraciones, se obtiene la energía electrónica correspondiente para cada una de esas configuraciones, y se representa los cambios en diagramas de energía electrónica (o potencial para nuestros fines) versus distancias y ángulos.

Es posible la representación en un diagrama tridimensional, como el que se esquematiza en la Figura 9.8.

La curva de energía potencial del reactivo molecular BC corresponde a una situación donde la distancia entre el átomo A y esta molécula es infinita, mientras que la del producto AB se corresponde a la situación donde la distancia entre C y esta molécula también tiende a infinito. A medida que A se acerca a la molécula BC, esta se desestabiliza energéticamente, y la energía potencial se incrementa, hasta alcanzar una configuración que corresponde a la configuración indicada con X#, a partir de la cual, la energía potencial puede disminuir a medida que se aleja C y se establece el enlace entre A y B. La trayectoria que describe los cambios de configuración, indicada como una línea — se ha trazado sobre los mínimos de estos cambios de energía potencial. La proyección en el plano de esta trayectoria, representada por la línea continua se asociará con la coordenada de reacción. El máximo se halla sobre un punto de ensilladura sobre esta superficie.

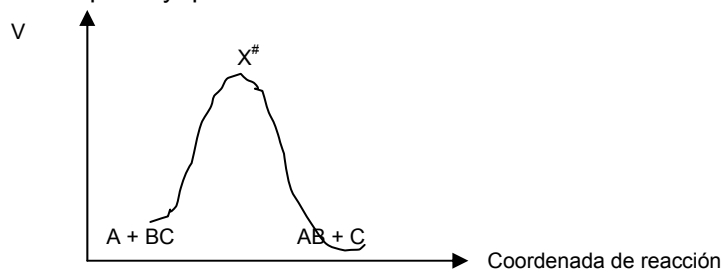
A la configuración donde se alcanza el máximo de energía potencial sobre esta trayectoria se la identifica con el complejo activado.

Debe señalarse que no existe una única configuración, ya que este diagrama corresponde a una de las posibles formas de acercarse el átomo A a la molécula BC y viceversa.



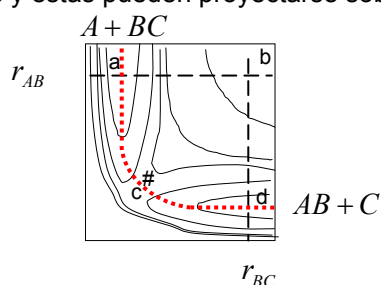
**Figura 9.8:** Representación en tres dimensiones del comportamiento descrito cualitativamente en la Fig. 9.7. La línea - - - representa el camino que corresponde al desplazamiento del punto representativo sobre la superficie de energía potencial.

Una representación convencional de estos cambios sobre la coordenada de reacción se esquematiza en la Figura 9.9, donde se esquematiza el cambio de energía potencial versus la proyección de la trayectoria esquematizada en el plano y que se conoce como coordenada de reacción.



**Figura 9.9:** Representación esquemática de la energía potencial sobre la coordenada de reacción

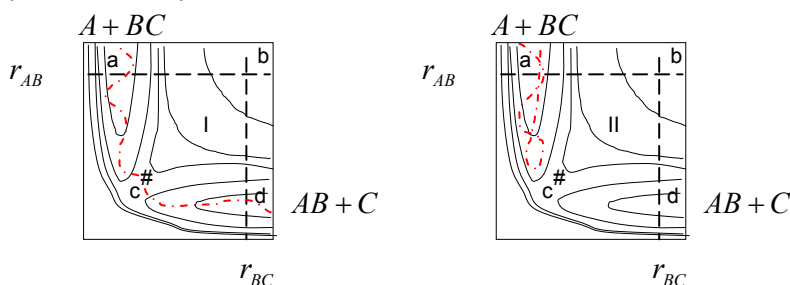
Es posible realizar otro tipo de representaciones. La superficie de energía potencial esquematizada en la Figura 9.8 puede cortarse por planos de potencial constante con lo que se obtienen las curvas de las equipotenciales y estas pueden proyectarse sobre el plano, tal como se esquematiza en las Figuras 9.10:



**Figura 9.10.** El estado c representa el punto de ensilladura sobre esta superficie, mientras que en el estado b, los átomos están separados entre sí de manera que no existe ningún tipo de enlace.

La trayectoria que se representó previamente en el plano de la Figura 9.8, se esquematiza en la Figura 9.10 como una línea punteada. Los reactivos convierten su energía cinética en energía potencial, la que debe ser adecuada para alcanzar el estado c, el cual corresponde a la configuración del complejo activado (#). Pasado esta configuración, avanza hasta la formación de los productos, indicados a la derecha.

Realmente no existe una única trayectoria que conecte los estados correspondientes a los productos y a los reactivos. En las Figuras 9.11.I y 9.11.II se esquematizan trayectorias posibles y el correspondiente cambio de energía potencial sobre la coordenada de reacción. Las trayectorias no son tan sencillas como se esquematizaron previamente y puede haber durante el proceso un acoplamiento entre la de energía cinética vibracional con la traslacional (Figura 9.11.I) o de transferencia de energía vibracional y/o traslacional (Figura 9.11.II). Es este último caso, el punto representativo retorna a las condiciones iniciales. Las siguientes situaciones pueden ser esperables:



**Figura 9.11.** (I) En este caso se esquematiza la situación en la que el punto representativo evoluciona acoplamiento entre la energía de traslación y la energía vibracional. (II) La energía del punto representativo no es suficiente para alcanzar la configuración del estado activado.

Como se esquematiza en la Figura 9.11.I, durante la reacción  $A + BC \rightarrow AB + C$ , la partícula representativa no sigue la trayectoria de mínima energía potencial. En este caso, la línea en zigzag describe la composición del movimiento de oscilación de la molécula con el movimiento de traslación. Una vez producida la reorganización de partículas que conducirá a la formación de la molécula AB, esta tendrá movimientos de vibración. Con respecto al tipo de colisión, este es un caso típico de colisión reactiva, pues va acompañado de intercambio de partículas. La situación es diferente en el caso esquematizado en la Figura 9.11.II, donde la reacción no tiene lugar. En este caso, la energía inicial de las partículas que reaccionan (energía cinética y la de la molécula diatómica) es menor que la energía correspondiente a la configuración del complejo activado.

Si se relaciona con las características de las colisiones, que pueden ser elásticas cuando solamente hay cambios en las energías de traslación, e inelástico, donde hay cambios de energía que involucran los movimientos internos, el caso esquematizado en la figura adjunta corresponde a un choque inelástico.

De hecho, como se comentara, no existe un único camino que describa el desplazamiento del punto representativo sobre la superficie de energía potencial. En la Figura 9.12a se esquematizan distintas posibilidades y en la Figura 9.12b los perfiles de energía potencial versus coordenada de reacción. Como se aprecia, existen distintas configuraciones en los que la energía del punto representativo pasa por diferentes máximos. El estado activado será el que posea menor energía comparada con las de los otras trayectorias que se esquematizan en la Fig. 9.12.

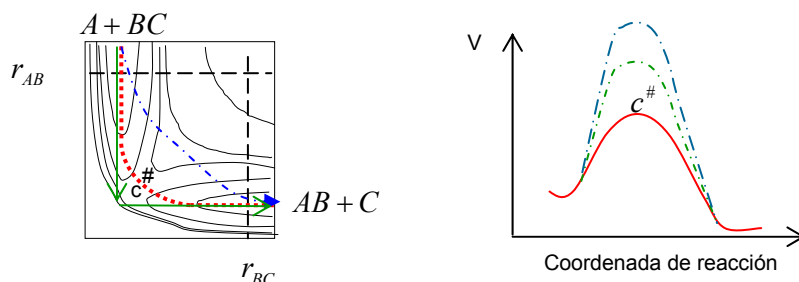
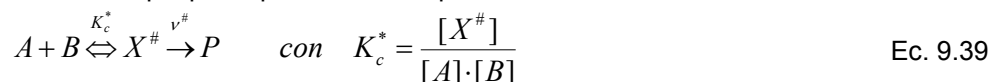


Figura 9.12: (a) Representación esquemática de posibles trayectorias del punto representativo sobre la superficie de energía potencial. (b) Perfiles de energía potencial sobre la coordenada de reacción. La descrita por la línea roja indica la trayectoria de menor energía potencial a través de los mínimos de dicha superficie.

## Desarrollo del modelo. Hipótesis básicas

Con el fin de completar el conjunto de consideraciones requeridas para desarrollar el modelo, existen algunas consideraciones a tener presente. En este marco, no se tendrá en cuenta la descripción de lo que sucede antes de que se alcance el estado activado. Para una reacción bimolecular cualquiera, se propondrá un estado  $X^\ddagger$ , que se identificará con el complejo activado, el cual estará en condiciones de equilibrio con los reactivos, por lo que podrá proponerse una cuasi-constante de equilibrio  $K_c^*$ . Por su parte,  $X^\ddagger$  se descompondrá para dar productos con una frecuencia  $\nu^\ddagger$  característica. Si se admite esta consideración, y ahora A y B son las especies reactivas que participan en una etapa elemental, entonces



La frecuencia de pasaje desde la configuración del complejo activado hacia los productos,  $\nu^\ddagger$ , se puede tratar en forma clásica (se dice que este movimiento de vibración es tan "laxo", que admite que se lo considere como un movimiento de traslación libre en la cúspide).

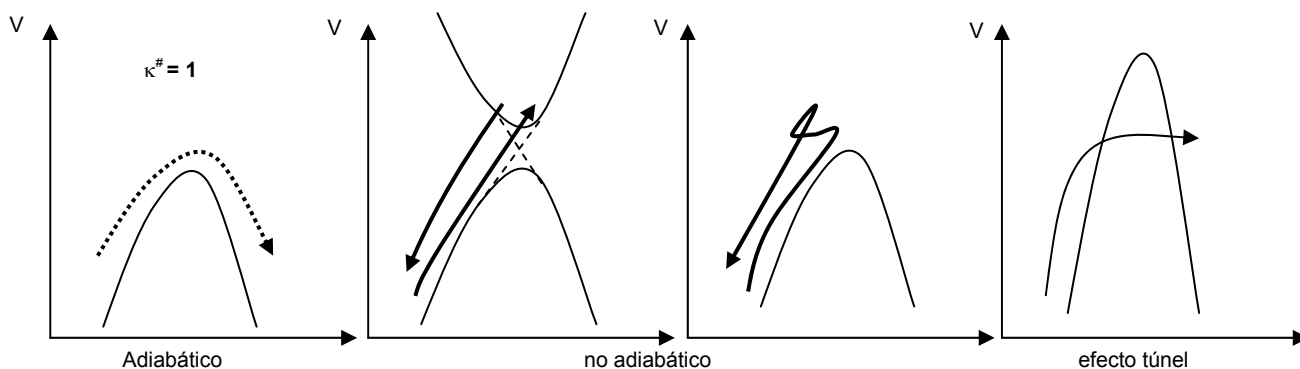
Existe una consideración adicional relativamente importante en el tratamiento, y es la de admitir que el movimiento del punto representativo ocurre sobre una única superficie de energía potencial. Se dice que el pasaje desde reactivo a producto sobre una única superficie es "adiabático". Además, el tratamiento se aplica a una reacción elemental. Sin embargo, se tendrá en cuenta un coeficiente  $\kappa^\ddagger$  cuyo valor será una medida de una reacción que no reúna las condiciones de "adiabaticidad" propia del modelo.

Si  $[X^\ddagger]$  es la concentración de complejo activado, entonces la velocidad de la reacción elemental puede escribirse de la siguiente forma

$$v = \nu^\ddagger \cdot \kappa^\ddagger \cdot K_c^* \quad \text{Ec. 9.40}$$

El coeficiente  $\kappa^\ddagger$  se llama de transferencia. Si  $\kappa^\ddagger = 1$ , entonces el pasaje ocurre en una única dirección. Cuando  $\kappa^\ddagger \neq 1$ , pueden ocurrir los siguientes casos: (a) que el proceso no sea adiabático y en consecuencia, estén involucradas más de una superficie de energía potencial (b) el complejo experimente colisiones elásticas o inelásticas, que le impidan alcanzar el máximo, o bien (c) que experimente efecto túnel, y atravesase la superficie de la configuración cercana a los reactivos, a la de los productos, sin pasar por la del complejo activado. Los casos a y b fueron discutidos previamente en sus aspectos fundamentales. El caso c se presenta en reacciones donde existen transferencia de protones y en transferencia de electrones en reacciones redox.

Los distintos casos se presentan en la Figura 9.13.



**Figura 9.13:** Ejemplificación de distintos perfiles de energía potencial vs la coordenada de reacción.

El análisis que se desarrollará corresponderá a los casos donde el coeficiente de transferencia sea unitario ( $\kappa^\# = 1$ ).

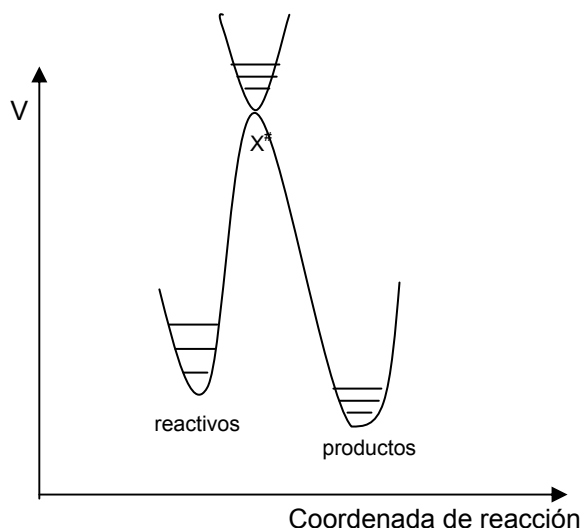
### Formulación de la teoría del estado de transición basada en la termodinámica

Los comentarios previos sirven de base fundamental el tratamiento de la teoría del estado de transición.

Como punto de partida, se aceptará que existe el complejo activado  $X^\#$ , y que este corresponde a una configuración cuyas coordenadas corresponden al punto de ensilladura sobre la superficie de energía potencial. Además, como en todas las situaciones que corresponde a análisis de las superficies de energía potencial en el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer, el complejo debe poseer una estructura roto-vibracional.

Debemos recordar que la energía electrónica juega el papel de la energía potencial para describir los movimientos vibracionales. Pero a diferencia de lo que ocurre con las energías vibracionales de los reactivos y los productos moleculares, en el complejo activado, la energía potencial estará asociada con una constante de recuperación más baja que los valores característicos evaluados experimentalmente de los espectros moleculares para la descripción de un movimiento vibracional.

Una mejor descripción de los cambios de energía potencial sobre la coordenada de reacción se esquematiza en la Figura 9.14, donde se observan los niveles rotovibracionales de los reactivos, productos y el complejo activado. debemos observar lo que se esquematiza a continuación.



**Figura 9.14:** Representación esquemática de la distribución de estados rotovibracionales en los reactivos, productos y el estado activado. De los grados de libertad vibracionales en el complejo activado, uno se emplea para describir el desplazamiento del complejo sobre el punto de ensilladura. Los grados de libertad vibracionales restantes están "congelados" y no participan activamente en el movimiento del complejo, pero deben considerarse en el análisis.

En el tratamiento que se sigue, se introduce que el complejo activado presenta una coordenada normal de vibración que posee una constante de recuperación lo suficientemente baja como para tratar de manera clásica la función de partición vibracional asociada.

Realizaremos dos enfoques complementarios.

**a.- En términos de las funciones de partición:**

Una constante de equilibrio calcularse en términos de las funciones de partición molecular. En términos de las hipótesis previas, es importante considerar cuantos grados de libertad deben asignársele al complejo activado.

En general, para una especie con N átomos, tendremos 3N-5 grados de libertad que se asignan a los movimientos de vibración si esta molécula o especie es lineal. En caso contrario, tendremos 3N-6 coordenadas para describir la vibración.

Si en el complejo, una de las coordenadas de vibración posee una constante de recuperación muy baja, podremos considerar que el movimiento de vibración asociado es muy laxo, a tal nivel que puede tratarse en forma clásica. Entonces, el valor de la función de partición vibracional que corresponde a este movimiento puede hallarse de manera sencilla.

Hemos visto que la función de partición tiene la forma  $q_v = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})}$ . En el límite clásico  $h\nu/kT \ll 1$ . Luego, la función de partición se expresa,

$$q_v = \frac{kT}{h\nu} \quad \text{Ec. 9.41}$$

En el caso del movimiento de oscilación sobre la cúspide,  $q_v^\# = \frac{kT}{h\nu^\#}$

La constante  $K_c^*$  en términos de las funciones de partición molecular estará dada por

$$K_c^* = \frac{(q_t q_r q_v q_{v,e})^\#}{(q_t q_r q_v q_{v,e})_A (q_t q_r q_v q_{v,e})_B} \quad \text{Ec. 9.42}$$

Es posible descomponer estas funciones de partición en términos de los grados de libertad que se requieren para describir los distintos tipos de movimientos. Así, son 3 para la traslación, 2 para describir la rotación de una molécula lineal (o 3 para una no lineal) y un total de 3N-5 grados de libertad para la vibración de una molécula lineal (ó 3N-6 para una no lineal).

Como hemos visto que la función de partición traslacional se expresa como ya se ha visto, a saber,

$$\frac{q_t}{V} = \left( \frac{2\pi \cdot m \cdot kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Definiendo  $f_t = \left( \frac{2\pi \cdot m \cdot kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}}$  por cada grado de libertad, entonces  $q_t / V = f_t^3$

Para describir el movimiento de rotación, se puede también definir una función  $f_r$  de tal manera que

$$q_r = \frac{kT}{\sigma B} = f_r^2 \quad \text{si es lineal} \quad \text{y} \quad q_r = f_r^3 \quad \text{si es no lineal}$$

Finalmente, para la vibración, se puede introducir  $f_v$ , de manera que se cumpla:

$$\text{En el caso de una molécula lineal} \quad q_v = f_v^{3N-5} \quad \text{y} \quad q_v = f_v^{3N-6} \quad \text{si es no lineal.}$$

Luego, considerando estos términos para cada movimiento, el numerado de  $K_c^*$  puede escribirse de la siguiente forma para un complejo activado:

$$\text{A) Lineal} \quad K_c^* = \frac{\frac{(f_t^\#)^3}{V} (f_r^\#)^2 (f_v^\#)^{3N-5} q_{v,e}^\#}{\left( \frac{q_t}{V} q_r q_v q_{v,e} \right)_A \left( \frac{q_t}{V} q_r q_v q_{v,e} \right)_B} \quad \text{B) No lineal} \quad K_c^* = \frac{\frac{(f_t^\#)^3}{V} (f_r^\#)^3 (f_v^\#)^{3N-6} q_{v,e}^\#}{\left( \frac{q_t}{V} q_r q_v q_{v,e} \right)_A \left( \frac{q_t}{V} q_r q_v q_{v,e} \right)_B}$$

Si una de las coordenadas de vibración se trata clásicamente, de las 3N-5 o 3N-6 coordenadas, hay que descontar un grado de libertad para este movimiento en la configuración del complejo activado sobre la superficie de energía potencial. De esta forma, el número de vibraciones del complejo disminuye en 1, sea o no lineal. De esta forma:

$$\text{A) Lineal} \quad K_c^* = \frac{kT}{h\nu^\#} \frac{\frac{(f_t^\#)^3}{V} (f_r^\#)^2 (f_v^\#)^{3N-6} q_{v,e}^\#}{\left( \frac{q_t}{V} q_r q_v q_{v,e} \right)_A \left( \frac{q_t}{V} q_r q_v q_{v,e} \right)_B} \quad \text{B) No lineal} \quad K_c^* = \frac{kT}{h\nu^\#} \frac{\frac{(f_t^\#)^3}{V} (f_r^\#)^3 (f_v^\#)^{3N-7} q_{v,e}^\#}{\left( \frac{q_t}{V} q_r q_v q_{v,e} \right)_A \left( \frac{q_t}{V} q_r q_v q_{v,e} \right)_B}$$

De esta forma, la constante de equilibrio puede reescribirse de la siguiente manera:

$$K_c^* = \frac{kT}{h\nu^\#} K^\# \quad \text{Ec. 9.43}$$

En esta expresión,  $K^\ddagger$  juega el papel de una constante de equilibrio con un número menor de grados de libertad de vibración.

### b.- En términos de entalpías y entropías de activación

Siguiendo el razonamiento de Marcelin, expuesto previamente, es posible admitir que

$$\Delta G^\ddagger = -RT \cdot \ln K^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$$

La expresión de la velocidad de la reacción química con estas consideraciones toma la forma:

$$v = v^\ddagger \cdot [X^\ddagger] = v^\ddagger \cdot K_c^\ddagger \cdot [A] \cdot [B] = \frac{kT}{h} K^\ddagger \cdot [A] \cdot [B]$$

Como

$$v = k_r \cdot [A] \cdot [B] \quad \text{comparando,} \quad k_r = \frac{kT}{h} K^\ddagger \quad \text{Ec. 9.43}$$

Reemplazando la constante de equilibrio en términos de la energía libre de activación  $\Delta G^\ddagger$ ,

$$k_r = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger}{RT}\right) = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad \text{Ec. 9.44}$$

Los parámetros de esta ecuación se obtienen tomando el logaritmo de la siguiente expresión:

$$\ln \frac{k_r}{T} = \ln \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad \text{Ec. 9.45}$$

Si se diferencia el logaritmo de esta  $k_r$ , respecto de la temperatura, podrá obtenerse una dependencia adecuada de los parámetros de la ecuación de Arrhenius (factor preexponencial y energía de activación) para estas reacciones en términos de lo que predice la teoría del complejo activado.

Se puede considerar una reacción genérica de molecularidad  $n$ ,

$$A + B + \dots \leftrightarrow X^\ddagger \rightarrow P \quad \left(\frac{\partial \ln k_{\text{exp}}}{\partial T}\right)_p = \frac{E_a}{RT^2}$$

Para especies en fase gaseosa, la termodinámica enseña que  $K_p^\ddagger = K_c^\ddagger (RT)^{1-n}$

A su vez, aplicando la ecuación de van't Hoff,  $\Delta H^\ddagger = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p^\ddagger}{\partial T}\right)_p$  se obtiene

$$\Delta H^\ddagger = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_c^\ddagger}{\partial T}\right)_p + (1-n)RT \quad \text{Ec. 9.46}$$

Luego, como

$$K^\ddagger = \frac{h}{kT} k_r \Rightarrow \frac{\partial \ln K_c^\ddagger}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{\partial \ln k_r}{\partial T} \Rightarrow \Delta H^\ddagger = RT + RT^2 \left(\frac{\partial \ln k_r}{\partial T}\right)_p + (1-n)RT$$

Introduciendo la  $E_a$ ,

$$\Delta H^\ddagger = RT + E_a + (1-n)RT = E_a - nRT \Rightarrow E_a = \Delta H^\ddagger + nRT \quad \text{Ec. 9.47}$$

Reemplazando la entalpía de activación en la expresión de  $k_r$ , se obtiene

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ec. 9.48}$$

El factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius, se expresa ahora de la siguiente manera

$$A = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^n \quad \text{Ec. 9.49}$$

Para reacciones en fase líquida, debe verificarse que  $E_a = \Delta H^\ddagger + RT$

### Relación entre entropía de activación y factor estérico

Para una reacción bimolecular en fase gaseosa  $A(g) + B(g) \rightarrow \text{Productos}$ , la teoría de colisiones predice una relación entre la constante de velocidad y la temperatura, tal como se ve en las Ecuaciones 8.45, 8.46 y 8.47. En este modelo, las moléculas deben superar un valor crítico de energía  $\varepsilon_0$ . Por otro lado, aún teniendo las moléculas energía superior a este valor, se debe introducir un factor de corrección que está relacionada con la orientación de los centros reactivos en el curso de la reacción elemental. Así,

$$k_{\text{col}} = p \cdot Z_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \quad \text{con } Z_0 = \frac{\pi \sigma^2 < c_{\text{rel}} >}{\tilde{n}_A \tilde{n}_B} \quad \text{y} \quad \varepsilon_a = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} kT \quad \text{o} \quad E_a = E_0 + \frac{1}{2} RT \quad \text{por mol}$$

Además, en Z está presente la velocidad relativa del par de moléculas, de manera que este parámetro depende de la temperatura de la forma

$$Z_0 = \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8 \cdot k}{\pi \cdot \mu}} \sqrt{T} = B \cdot \sqrt{T}$$

Igualando las expresiones para la energía de activación, se debe cumplir,

$$E_a = \Delta H^\# + RT = E_0 + \frac{1}{2} RT \quad \text{Ec. 9.50}$$

Reemplazando E0 en la expresión de kcol

$$k_{col} \approx p \cdot Z_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Esta expresión debe ser del mismo orden de magnitud que la dada por la Ec. 9.48. Así

$$k_{col} = p \cdot Z_0 \cdot e^{1/2} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cong \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\#}{R}} e^n e^{-\frac{\Delta H^\#}{RT}}$$

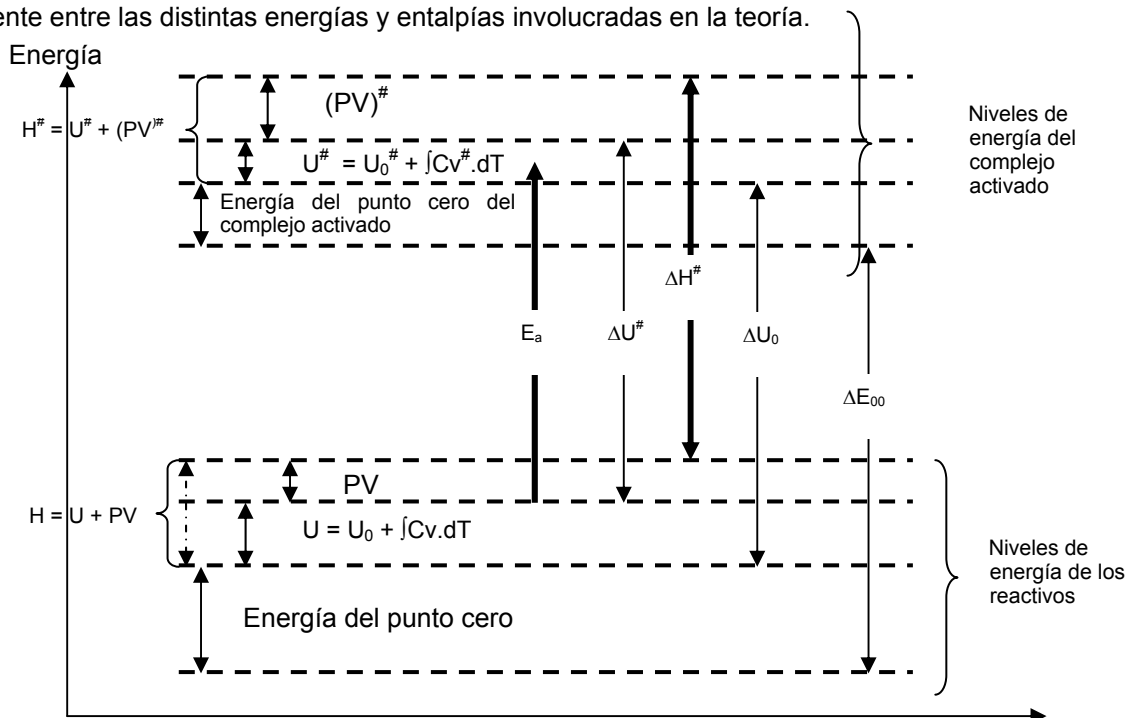
Por lo tanto, si se comparan los factores preexponenciales,

$$Z_0 \approx \frac{kT}{h} \quad \text{y} \quad p \approx e^{\frac{\Delta S^\#}{R}} \quad \text{considerando que } E_a \approx \Delta H^\# \quad \text{Ec. 9.51}$$

Si la entropía de activación es positiva, la reacción presentará un factor estérico  $p > 1$ , y la reacción transcurrirá más rápidamente, mientras que el efecto será opuesto si la entropía de activación es negativa.

**Significado de las energías de activación  $E_a$ , la energía del punto o diferencia de energías entre los niveles vibracionales  $v=0$  de reactivos y complejo activado  $\Delta E_{00}$ , energías internas  $\Delta U^\#$ , y entalpía de activación  $\Delta H^\#$  desde el punto de vista molecular.**

Recordemos que  $E_a$  es la energía de activación empírica, mientras que  $E_0$  es la energía crítica requerida para que los reactivos se transformen en productos. Las otras dos magnitudes se definen sobre la base de aceptar que la constante de pseudo equilibrio  $K^\#$  o  $K_{c^\#}$  admiten en su dependencia con la temperatura una formulación similar que las halladas para las constantes de equilibrio  $K_p$  y  $K_c$ . La Fig. 9.15 muestra la relación existente entre las distintas energías y entalpías involucradas en la teoría.



**Fig. 9.15:** Perfil de energía para el análisis de las distintas energías mencionadas en este capítulo. (1) La  $E_a$  es la energía de activación experimental (2)  $U$  es la energía interna que se encuentra por encima del mínimo de la curva de energía potencial  $U_0$  en la cantidad  $\int C_v \cdot dT$ . Lo mismo es válido para el complejo activado. (3) La entalpía, a la temperatura  $T$ , contiene siempre una contribución  $PV$  a la energía interna a esa temperatura. Por lo tanto la entalpía de activación ( $\Delta H^\#$ ) contiene también estas contribuciones. Las otras energías indicadas en este diagrama representan valores de diferencias de energías entre los estados vibraciones  $v=0$  de los reactivos y  $v^\# = 0$  del complejo activado ( $\Delta U_0$ ) y la correspondiente a la diferencias vistas desde el mínimo de las curvas de energías potencial entre reactivos y complejo activado ( $\Delta E_{00}$ ). Esta última magnitud es la que se denomina energía del punto cero en termodinámica estadística, y que aparece en el tratamiento basado en las funciones de partición.

### Limitaciones de la teoría del complejo activado

Aunque la teoría permite obtener una descripción adecuada del comportamiento de reacciones elementales, y la misma se verifica en el marco de las nuevas técnicas de estudio en el femtosegundo, es necesario indicar algunas de las limitaciones implícitas en el tratamiento previo.

- La teoría contiene muchos aspectos propios de la mecánica clásica. La reacción se supone que ocurre en condiciones “adiabáticas”, esto es sobre una única superficie de energía potencial, en consecuencia, no tiene en cuenta el efecto túnel. Este efecto es muy relevante en procesos de transferencia de hidrógenos u otros núcleos livianos.

- La superficie de energía potencial debe ser relativamente plana en la cúspide para que se cumpla la condición de “adiabaticidad”,

- La aproximación de Born-Oppenheimer permite situaciones en las que distintos estados con indicas propiedades de simetrías se crucen a lo largo de la coordenada de reacción,

- La coordenada de reacción se puede tratar separadamente de las otras coordenadas,

- Los grados de libertad restantes no tienen efectos dinámicos sobre el parámetro  $v^\ddagger$ ,

- Para realizar cálculos de dinámica molecular, se requiere una superficie de energía potencial calculada con mucha exactitud. De otra manera, la aplicación de métodos aproximados, colapsan cuando la energía de activación  $E_a$  es del orden de  $kT$ , como es característico de muchas reacciones termomoleculares o entre radicales libres. En el caso de radicales, para que este problema pueda ser remontado, su concentración debe ser relativamente baja.

- La suposición de que las especies que cruzan en una dirección no retornan o que los reactivos mantienen la distribución de Boltzmann, no son estrictamente válidas.

A pesar de estas limitaciones, el desarrollo de métodos ab-initio compatibles con las nuevas tecnologías de computación, ofrecen una mejor alternativa para obtener constantes de velocidad satisfactorias a partir de los primeros principios.

### Estimación del factor preexponencial en términos de funciones de partición

En general, la superficie de energía potencial combinada con métodos de la dinámica molecular, es una herramienta muy valiosa para el estudio de reacciones elementales.

Sin embargo, muchas veces, el conocimiento de esta superficie no es muy bueno. En estos casos, puede ser de utilidad trabajar con las funciones de partición estimadas. Los valores aproximados de las funciones  $f$  ya definidas previamente, se presentan en la Tabla 9.1

**Tabla 9.1:** Órdenes de magnitud de las contribuciones a las funciones de partición por grado de libertad

Movimiento	nomenclatura	Orden de magnitud	Dependencia con T/K
Traslación	$f_t$	$10^8 - 10^9$	$\sqrt{T}$
Rotación	$f_r$	$10 - 10^2$	$\sqrt{T}$
Vibración	$f_v$	$1 - 10$	$T^0 - T$
Electrónico	$f_{ve}$	$g$	---

Donde  $g$  es el grado de degeneración del estado electrónico.

Consideremos la reacción:



Con  $n$  y  $m$  el número de átomos presentes en estas moléculas. El número de átomos en el complejo será  $s=n+m$ . Con esta información, la constante de velocidad  $k_r$  se calculará de la siguiente manera dependiendo de que tanto los reactivos y el complejo activado sean lineales, o al menos uno de ellos no lo sea.

Caso 1: Complejo activado lineal, moléculas de reactivo lineales y  $g=1$ :

$$k_r = \frac{kT}{h \times V} \left( \frac{f_t^\ddagger}{f_{t,A_n} \cdot f_{t,B_m}} \right)^3 \times \left( \frac{f_{r,X^\ddagger}}{f_{r,A_n} f_{r,B_m}} \right)^2 \times \frac{f_{v,X^\ddagger}^{3-s-6}}{f_{v,A_n}^{3-n-5} f_{v,B_m}^{3-m-5}} e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} \quad \text{Ec. 9.52}$$

Simplificando las distintas funciones por ser de órdenes de magnitud comparables (y eliminando los subíndices que identifican a las distintas especies),



$$k_r = \frac{kT}{h \times V} \left( \frac{1}{f_t} \right)^3 \times \left( \frac{1}{f_r} \right)^2 e^{-\frac{\Delta E_0^0}{RT}} \quad \text{Ec. 9.53}$$

Reemplazando por los valores aproximados de las funciones de partición:

$$k_r / \text{cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \text{s}^{-1} = 10^{-15} e^{-\frac{\Delta E_0^0}{RT}}$$

Caso 2: Para moléculas diatómicas que forman un complejo no lineal (s=4, n=m=2)

$$k_r = \frac{kT}{h \times V} \left( \frac{f_t^\#}{f_{t,A_2} \cdot f_{t,B_2}} \right)^3 \times \frac{f_{r,X^\#}^3}{f_{r,A_2}^2 \cdot f_{r,B_2}^2} \times \frac{f_{v,X^\#}^5}{f_{v,A_2} \cdot f_{v,B_2}} e^{-\frac{\Delta E_0^0}{RT}} \quad \text{Ec. 9.54}$$

Luego (eliminando los subíndices que identifican a las especies),

$$k_r = \frac{kT}{h \times V} \frac{1}{f_t^3} \times \frac{1}{f_r} \times f_v^3 \cdot e^{-\frac{\Delta E_0^0}{RT}} \approx 10^{-13} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0^0}{RT}} \text{cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \text{s}^{-1} \quad \text{Ec. 9.55}$$

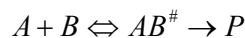
### Factor estérico en términos de las funciones de partición

Consideremos el proceso  $A_2 + B_2 \leftrightarrow X^\# \rightarrow P$

En términos de las funciones de partición (para un complejo no lineal)

$$k_r \approx \frac{kT}{h \times V} \frac{1}{f_t^3} \times \frac{1}{f_r} \times f_v^3 \cdot e^{-\frac{\Delta E_0^0}{RT}} \approx 10^{-14} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0^0}{RT}} \text{cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \text{s}^{-1} \quad \text{Ec. 9.56}$$

Si la reacción se considera en el contexto de la teoría de colisiones de esferas duras (A y B por simplicidad), las moléculas de reactivos carecen de estructura interna y las únicas funciones de partición que deben contarse son las de traslación y la electrónica. El complejo activado debe visualizarse como una "molécula diatómica" (AB)#. Luego



En este proceso, la constante de velocidad  $k_{r,col}$  para un colisión de esferas duras, descontada la única vibración presente en el complejo (AB)#, quedará expresada por

$$k_{r,col} \approx \frac{kT}{h \times V} \frac{f_r^2}{f_t^3} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0^0}{RT}}$$

Se omiten los subíndices que distinguen a las especies por simplicidad. La relación entre  $k_r$  y  $k_{r,col}$ , nos definirá el parámetro de ajuste que en teoría de colisiones denominamos el factor estérico. Así,

$$p = \frac{k_{r,col}}{k_r} \approx \left( \frac{f_v}{f_r} \right)^5 \approx 10^{-5} \quad \text{Ec. 9.57}$$

Este resultado muestra que  $p$  puede ser bastante menor que la unidad. En consecuencia, la teoría de colisiones predice constantes de velocidad superiores a las que deben observarse experimentalmente.

### Concordancia entre la teoría de colisiones y la teoría del complejo activado?

Consideremos la reacción entre moléculas diatómicas pero sin considerar su estructura interna y un complejo activado bimolecular. La  $k_r$  en términos de las funciones de partición toma la forma:

$$k_{r,col} = \frac{kT}{h \times V} \left( \frac{f_t^\#}{f_{t,A_2} \cdot f_{t,B_2}} \right)^3 \times f_{r,AB^\#}^3 \cdot e^{-\frac{\Delta E_0^0}{RT}}$$

Si las funciones de partición se reemplazan por sus expresiones respectivas, y se agrupan por contribuciones:

$$k_{r,col} \approx \frac{kT}{h \times V} \left[ \frac{h^2 \cdot (m_A + m_B)}{2\pi \cdot kT \cdot m_A m_B} \right]^{3/2} \cdot \frac{kT \cdot 8\pi^2 \mu \cdot r_{AB^\#}^2}{h^2} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0^0}{RT}}$$

La distancia internuclear en el complejo activado puede aproximarse a la semisuma de los diámetros moleculares de los reactivos A y B. Si se reordenan los factores y se realizan las simplificaciones correspondientes, se obtiene

$$k_{r,col} \approx \frac{kT}{h \times V} \left( \frac{h^2}{2\pi \cdot kT \cdot \mu} \right)^{3/2} \cdot \frac{kT \cdot 8\pi^2 \mu \cdot r_{AB^\#}^2}{h^2} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0^0}{RT}} = \pi^2 r_{AB^\#}^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} e^{-\frac{\Delta E_0^0}{RT}} \quad \text{Ec. 9.58}$$

Esta ecuación coincide con la que se halló en la teoría de colisiones, siempre que  $p=1$ .

En la Tabla 9.2 que se adjunta se listan valores de constantes  $k_r$  en  $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  para distintos tipos de reactivos y geometrías de complejos activados.

**Tabla 9.2:** Expresiones y valores aproximados para constantes de velocidad bimolecular asociadas a distintos tipos de especies reactivas (Adaptadas del texto: A. Frost and Ralph Pearson, Kinetics and Mechanism, 2da. Edición, Wiley International Edition, New York, 1961)

Sistema	Factor preexponencial			Factor estérico	
	Ecuación	Valor / $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Dependencia en T	Fórmula	Valor
Dos átomos	$\frac{kT}{h} \frac{f_r^3}{f_t^3}$	$10^{-10} - 10^{-9}$	$T^{1/2}$	1	1
Átomo + molécula lineal → complejo lineal	$\frac{kT}{h} \frac{f_r^3}{f_t^3}$	$10^{-12} - 10^{-11}$	$T^{-1/2} - T^{1/2}$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^2$	$10^{-2}$
Átomo + molécula lineal → complejo no lineal	$\frac{kT}{h} \frac{f_r f_v}{f_t^3}$	$10^{-11} - 10^{-10}$	$T^0 - T^{1/2}$	$\frac{f_v}{f_r}$	$10^{-1}$
Átomo + molécula no lineal → complejo no lineal	$\frac{kT}{h} \frac{f_v^2}{f_t^3}$	$10^{-12} - 10^{-11}$	$T^{-1/2} - T^{1/2}$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^2$	$10^{-2}$
Dos moléculas lineales → complejo lineal'	$\frac{kT}{h} \frac{f_v^4}{f_t^3 f_r^2}$	$10^{-14} - 10^{-13}$	$T^{-3/2} - T^{1/2}$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^4$	$10^{-4}$
Dos moléculas lineales + molécula lineal → complejo no lineal	$\frac{kT}{h} \frac{f_v^3}{f_t^3 f_r}$	$10^{-13} - 10^{-12}$	$T^{-1} - T^{1/2}$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^3$	$10^{-3}$
Molécula lineal + molécula no lineal → complejo no lineal	$\frac{kT}{h} \frac{f_v^4}{f_t^3 f_r^2}$	$10^{-14} - 10^{-13}$	$T^{-3/2} - T^{1/2}$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^3$	$10^{-4}$
Dos moléculas lineales → complejo lineal	$\frac{kT}{h} \frac{f_v^5}{f_t^3 f_r^3}$	$10^{-15} - 10^{-14}$	$T^{-2} - T^{1/2}$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^5$	$10^{-5}$

Un ejemplo clásico es la reacción  $\text{F(g)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HF(g)} + \text{H(g)}$  en fase gaseosa. En la Tabla 9.3 se presentan resultados experimentales y estimados para las especies reactivas y el complejo activado en una configuración lineal en el estado de transición.

Este es un estado de transición el complejo presenta 9 grados de libertad, de los cuales 3 se requieren para la traslación, 2 para la rotación y 4 para la vibración, dos de los cuales son degenerados. Uno de los modos de vibración se trata clásicamente en el modelo y está desacoplado de los otros tres.

**Tabla 9.3:** Resultados experimentales y calculados para la reacción  $\text{F(g)} + \text{H}_2(\text{g})$

parámetro		F—H—H(#)	F(g)	H <sub>2</sub> (g)
Frecuencias $\bar{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_1$	4007,6		4395,2
	$\bar{\nu}_2$	397,9		
	$\bar{\nu}_3$	397,9		
	$\bar{\nu}_4$	310,8		
$E_0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		6,57		
m (uma)		21,014	18,998	2,016
I (uma)		7,433		0,277
ge		4	4	1

**Átomo de fluor:**

Trabajando sobre las funciones de partición traslacional y electrónica

$$q_{\text{tras}} = V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \quad y \quad q_e = 2 \cdot J + 1 = 4 \quad \Rightarrow \quad F_F = q_{\text{tras}} q_e = 6,22 \times 10^{28} \cdot V \cdot T^{3/2}$$

**Molécula de H<sub>2</sub>:**

La función de partición es el producto de la de traslación, rotación (lineal) y vibración, lo que permite escribir

$$q_{tras} = V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = 5,38 \times 10^{26} V T^{3/2} \quad q_r = \frac{kT}{\sigma B} = 0,00571T$$

$$q_v = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{6331}{T}\right)} \quad q_e = 2 \cdot J + 1 = 1 \Rightarrow q_e = 1 \times \exp\left(\frac{1}{2} \frac{6331}{T}\right)$$

$$F_{H_2} = 3,072 \times 10^{24} V T^{5/2} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{6331}{T}\right)} \exp\left(\frac{1}{2} \frac{6331}{T}\right)$$

**Estado de transición**

En este caso

$$q_{tras}^\# = 1,81 \times 10^{28} V T^{3/2} \quad q_r^\# = \frac{kT}{\sigma B} = 0,306T$$

$$q_v^\# = \prod_{\ell=1}^3 \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_\ell}{kT}\right)} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{5760}{T}\right)} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{570}{T}\right)} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{570}{T}\right)} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{5760}{T}\right)} \left[ \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{570}{T}\right)} \right]^2$$

$$q_e = 2 \cdot J + 1 = 4 \Rightarrow$$

$$F^\# = 2,22 \times 10^{28} V T^{5/2} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{5760}{T}\right)} \left[ \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{570}{T}\right)} \right]^2$$

En el caso de la función de partición vibracional, este es el producto de las funciones de partición vibracionales individuales. El modo de menor energía no se considera en este cálculo, ya que se supone asociado con el movimiento del complejo activado en el máximo de la superficie de energía potencial. Finalmente, la constante de velocidad teor es

$$k_{teor} / cm^3 mol^{-1} s^{-1} = \frac{2,02 \times 10^{15}}{\sqrt{T}} \cdot \exp\left(-\frac{6570}{RT}\right)$$

El factor preexponencial A para este caso toma la forma  $A = \frac{2,02 \times 10^{15}}{\sqrt{T}} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$ . Luego

Si la temperatura es de T= 300 K,  
La expresión final para k<sub>teor</sub> es  $A = 1,17 \times 10^{14} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$

$$k_{teor} / cm^3 mol^{-1} s^{-1} = 1,17 \times 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{790}{T}\right)$$

Este valor puede compararse con el medido experimentalmente

$$k_{exp} / cm^3 mol^{-1} s^{-1} = 2 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{800}{T}\right)$$

La concordancia es aceptable dentro del criterio empleado.

### Reacciones en solución en la que participan especies cargadas

En fase gaseosa, muchas reacciones están controladas por la frecuencia de colisiones entre partículas. En fase líquida, muchos procesos están gobernados por la frecuencia de encuentros entre moléculas, y cuando esto ocurre se dice que el proceso está controlado por difusión. Este frecuencia corresponde al valor límite que debiera ser observado y que se calcula considerando que los flujos difusionales están correctamente descritos por las leyes de Fick. Es importante discriminar entre procesos controlados por difusión de aquellos sujetos al control químico o activado. En el primer caso, la reacción tiene lugar en cada encuentro, mientras que en el segundo tipo de procesos, las partículas que se encuentran no reaccionan, aún cuando la estructura del líquido obligue a un mayor tiempo de residencia en la región del líquido.

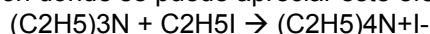
La naturaleza del medio juega un papel importante en estos procesos en fase líquida.

Por ejemplo, la reacción  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ , no es afectada por la naturaleza del medio, y los parámetros cinéticos y de activación son aproximadamente los mismos. En la Tabla 9.4 se presentan los resultados conocidos para esta reacción en distintos medios.

**Tabla 9.4:** Parámetros cinéticos para la reacción  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  en distintos medios a 298 K.

Medio / solvente	105.k/s-1	log10 A	Ea/kJ.mol-1	Constante dieléctrica a 298 K
Fase gaseosa	3,38	13,6	103	
CCl4	4,69	13,6	107	2,238
CHCl3	3,72	13,6	103	4,81
CH2Cl2	4,80	13,6	102	9,08
C2HCl5	4,30	14,0	105	
CH3NO2	3,13	13,5	102	
Br2	4,27	13,3	103	3,09
N2O4	7,05	14,2	105	2,05
HNO3	0,147	14,8	118	

Sin embargo, existen reacciones que son afectadas por la polaridad del medio, y si el estado de transición es de carácter polar, la velocidad de reacción se vuelve más rápida con el incremento de la polaridad del medio. Un ejemplo es la reacción donde se puede apreciar este efecto.



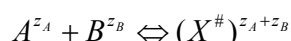
**Tabla 9.5.** El efecto de la polaridad del medio a 273 K para la reacción  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$

Solvente	Constante dieléctrica	106 k/M-1s-1	log A	Ea/kJ.mol-1
n-hexano	1,87	0,05	4,0	67
Tolueno	2,40	2,53	4,0	77
Benceno	2,23	3,98	3,3	48
p-diclorobenceno	2,86	7,0	4,5	53
m-diclorobenceno	4,9	11,1	---	---
Fluorobenceno	5,42	11,6	3,9	48,9
Bromobenceno	5,40	16,6	4,6	52,3
o-diclorobenceno	9,93	25,0	5,1	54,4
Acetona	21,4	26,5	4,4	49,8
Benzonitrilo	25,2	112	5,0	49,8
Nitrobenceno	36,1	138	4,9	48,5

En general, el número de choques entre moléculas en la fase líquida, debido a su mayor densidad de moléculas es superior a los correspondientes en la fase gaseosa. Este se debe al efecto caja que genera la estructura del solvente o medio donde tiene lugar la reacción. Si el soluto es una molécula pequeña, estará rodeado por alrededor de un número mayor moléculas del solvente en comparación a otras cuyo volumen molecular es más grande. La distancia media entre dos partículas de soluto en una solución 0,02 M es aproximadamente la misma que en la fase gaseosa a una atmósfera de presión. Sin embargo, una molécula de soluto rodeada por moléculas de solvente, puede experimentar un número muy importante de colisiones antes de difundir a otro hueco dentro del líquido. Si dos moléculas de soluto difunden hasta quedar "enjauladas" en un hueco dentro del solvente, estas pueden colisionar muchas veces y aún difundir juntas desde esa "jaula".

El efecto del solvente contribuye a estos procesos como consecuencia de sus propiedades intrínsecas: polaridad (dada por la constante dieléctrica), viscosidad (que afecta el coeficiente de difusión de las partículas), momento dipolar (que es importante en la estabilización o no de estados de transición según su carácter polar), etc, además de que el mismo solvente puede actuar como reactivo (Por ejemplo, agua).

Consideremos la reacción entre iones



La velocidad, como siempre estará dada por la expresión ya analizada, pero como son especies cargadas habrá que tener en cuenta las actividades de los reactivos y del complejo activado.

$$v = v^\ddagger K_c^* = \frac{kT}{h} [X^\ddagger] \quad y \quad K^\ddagger = \frac{a_{X^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{\gamma_{X^\ddagger} [X^\ddagger]}{\gamma_A [A] \gamma_B [B]} \quad \text{Ec. 9.59}$$

Luego

$$v = \frac{kT}{h} K^\# \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\#}} [A][B] = k_r^0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\#}} [A][B] = k_r [A][B] \quad \text{Ec. 9.60}$$

Con  $k_r^0$  la constante de velocidad en el límite de la solución diluida, donde los factores de actividad tienden a la unidad donde  $k_r$  muestra el efecto de la concentración de iones. Tomando logaritmos a  $k_r$  y reordenando,

$$\ln k_r = \ln k_r^0 + \ln \left( \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\#}} \right) \quad \text{Ec. 9.61}$$

A cada especie cargada puede aplicarse la ley límite o la expresión extendida de Debye-Hückel,

$$\log \gamma_r = -A \cdot z_k^2 \sqrt{I} \quad \text{o} \quad \log \gamma_r = -A \cdot z_k^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{Ec. 9.62}$$

Para el complejo activado, cuya carga es la suma algebraica de las cargas de las especies individuales,

$$\log \gamma_{X^\#} = -A \cdot (z_A + z_B)^2 \sqrt{I} \quad \text{o} \quad \log \gamma_{X^\#} = -A \cdot (z_A + z_B)^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Con estas consideraciones, se obtiene

$$\log k_r = \log k_r^0 + 2 \cdot A \cdot z_A z_B \sqrt{I} \quad \text{o} \quad \log k_r = \log k_r^0 + 2 \cdot A \cdot z_A z_B \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{Ec. 9.63}$$

Este resultado indica que las constantes de velocidad en los participan iones de la misma carga se incrementan con la fuerza iónica del medio, mientras que disminuye cuando los iones tienen cargas opuestas. Estos cambios son relativos al valor de la constante de velocidad a fuerza iónica  $I = 0$ . A esta relación se le conoce bajo el nombre de Brønsted-Bjerrum.

El comportamiento observado y el predicho se representan en la Figura 9.16.

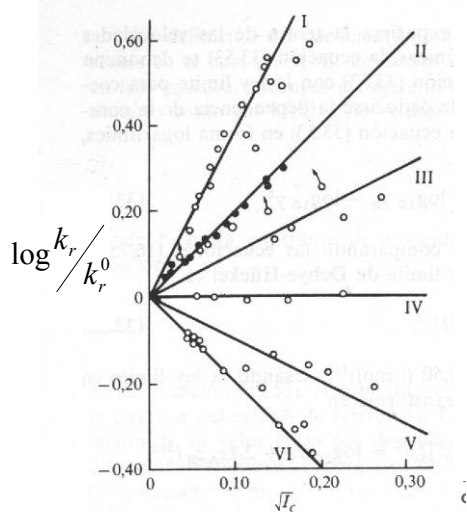


Figura 9.16: Dependencia logarítmica de la constante  $k_r$  en función de la fuerza iónica. Las representaciones corresponden a los siguientes procesos:

- I)  $z_A = 2 ; z_B = 2$   $[Co(NH_3)_5]Br^{+2} + Hg^{2+}$
- II)  $z_A = -2 ; z_B = -1$   $S_2O_8^{-2} + I^-$
- III)  $z_A = -1 ; z_B = -1$   $NO_2NCO_2C_2H_5^- + HO^-$
- IV)  $z_A = 0 ; z_B = -1$   $sacarosa (C_{12}H_{22}O_{11}) + HO^-$
- V)  $z_A = +1 ; z_B = -1$   $H_2O_2 + H^+ + Br^-$
- VI)  $z_A = +2 ; z_B = -1$   $Co(NH_3)_5Br^{+2} + HO^-$

### Influencia del solvente sobre la velocidad de reacción entre iones

El cambio de energía libre  $\Delta G^\#$  cuando participan especies cargadas es la suma de dos grandes contribuciones, una de carácter electrostático  $\Delta G_e^\#$  la otra de carácter no electrostático  $\Delta G_{ne}^\#$

$$\Delta G^\# = \Delta G_e^\# + \Delta G_{ne}^\# \quad \text{Ec. 9.64}$$

La contribución  $\Delta G_e^\#$  puede evaluarse a partir del trabajo que debe realizarse para acercar las partículas en curso de reacción, y se considerará que sólo tendrá un peso significativo, si estas partículas tienen cargas.

Consideremos el proceso esquematizado en la Figura 9.17, donde dos iones A y B, que se asimilarán a dos esferas conductoras con sus respectivas cargas  $z_A$  y  $z_B$ , se acercan en curso de reacción desde una separación infinita entre ellas, hasta la distancia de contacto  $d_{AB}$ ,

El trabajo requerido para acercar estas dos partículas hasta la distancia  $d_{AB}$  estará dado por,

$$w = - \int_{\infty}^{d_{AB}} F dr = z_A z_B e^2 \frac{d_{AB}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} = \frac{\Delta G_e^\#}{N_0} \quad \text{Ec. 9.65}$$

Por cada par de partículas, debe cumplirse que la energía libre por molécula se exprese como se indica en la Ec. 9.66

$$\frac{\Delta G^\ddagger}{N_0} = z_A z_B e_0^2 \frac{d_{AB}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} + \frac{\Delta G_{ne}^\ddagger}{N_0} \quad \text{Ec. 9.66}$$

La teoría del complejo activado permite escribir para  $k_r$

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_{ne}^\ddagger}{RT}} \cdot e^{-\frac{z_A z_B e_0^2 \frac{d_{AB}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}}{kT}} \quad \text{Ec. 9.67}$$

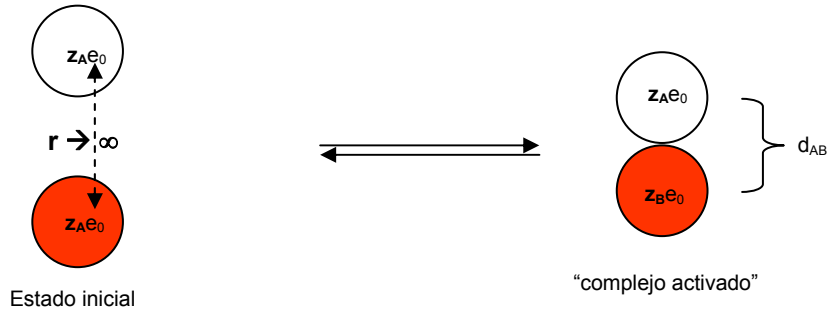


Figura 9.17: Esquema de formación del complejo activado entre iones

Tomando el logaritmo a 9.67,

$$\ln k_r = \ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta G_{ne}^\ddagger}{RT} - \frac{z_A z_B e_0^2 \cdot d_{AB}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} = \ln k_0 - \frac{z_A z_B e_0^2 \cdot d_{AB}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad \text{Ec. 9.68}$$

El  $\ln k_0$  corresponde a la constante de velocidad de partículas no cargadas. De este valor se obtiene la expresión de la dependencia de la constante de velocidad entre iones a fuerza iónica cero o a dilución infinita. Los efectos de la fuerza iónica fueron tratados previamente.

La Ec. 9.68 permite analizar la dependencia de la constante de velocidad con la naturaleza del solvente, a través del efecto de la constante dieléctrica a fuerza iónica nula. En consecuencia,  $k_r$  en esta última expresión debe ser identificada con  $k_r^0$  de la Ec. 9.63 como resultado de extrapolar a  $I=0$ . Convendría reescribir como

$$\ln k_r^0 = \ln k_0 - \frac{z_A z_B e_0^2 \cdot d_{AB}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad \text{Ec. 9.69}$$

Para estos análisis es necesario medir la constante de velocidad como función de la fuerza iónica en un solvente y extrapolar a concentración cero. Luego realizar el mismo procedimiento en distintos solventes o mezclas de ellos para modificar el valor de la constante dieléctrica.

En general, de este tipo de representación (fig. 9.18), se observa que el modelo se ajusta a reacciones con constantes dieléctricas altas, pero tiende a desviarse en solventes que presentan valores relativamente bajos en esta propiedad.

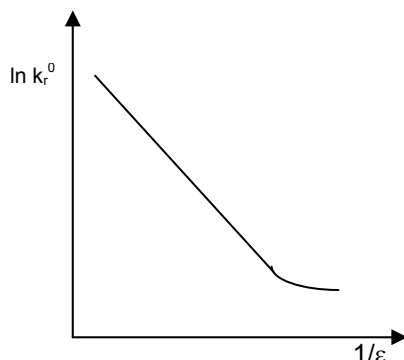


Fig. 9.18: Efecto de  $\epsilon$  sobre  $k_r$

La pendiente de estas representaciones da una idea aproximada de las "dimensiones del complejo activado", a través de la estimación de  $d_{AB}$ .

La contribución entrópica sobre el peso de las interacciones electrostáticas a  $I = 0$ , se obtiene de la siguiente relación:

$$\Delta S^\ddagger = \left( \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial T} \right)_p \frac{z_A z_B e_0^2 \cdot d_{AB}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r^2} \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right)_p$$

Para reacciones en agua, a 25°C, con  $\epsilon = 80$  y  $(\partial \ln \epsilon / \partial T)_p = -4,6 \times 10^{-3}$ , se obtiene

$$\Delta S_{\text{elect}}^\ddagger = -41,4 \cdot z_A \cdot z_B \text{ J/K.mol} \quad \text{Ec. 9.70}$$

### Electrostricción

La ecuación previa expresa el efecto de las cargas y de la naturaleza del solvente sobre la entropía de activación.

En efecto, teniendo en cuenta que  $\Delta S^\ddagger = -41,4 \times z_A z_B J.K^{-1}.mol^{-1}$ , puede concluirse que cargas del mismo signo en proceso de reacción contribuyen a una disminución de la contribución entrópica, pues el complejo activado presenta una carga mayor que la de las partículas individuales y consecuentemente, debe ir acompañado de una disminución del número de grados de libertad traslacional de las moléculas del solvente y una mayor reorientación de las moléculas en la esfera de solvatación (Fig. 1.19). La situación opuesta ocurre cuando los iones presentan cargas opuestas.

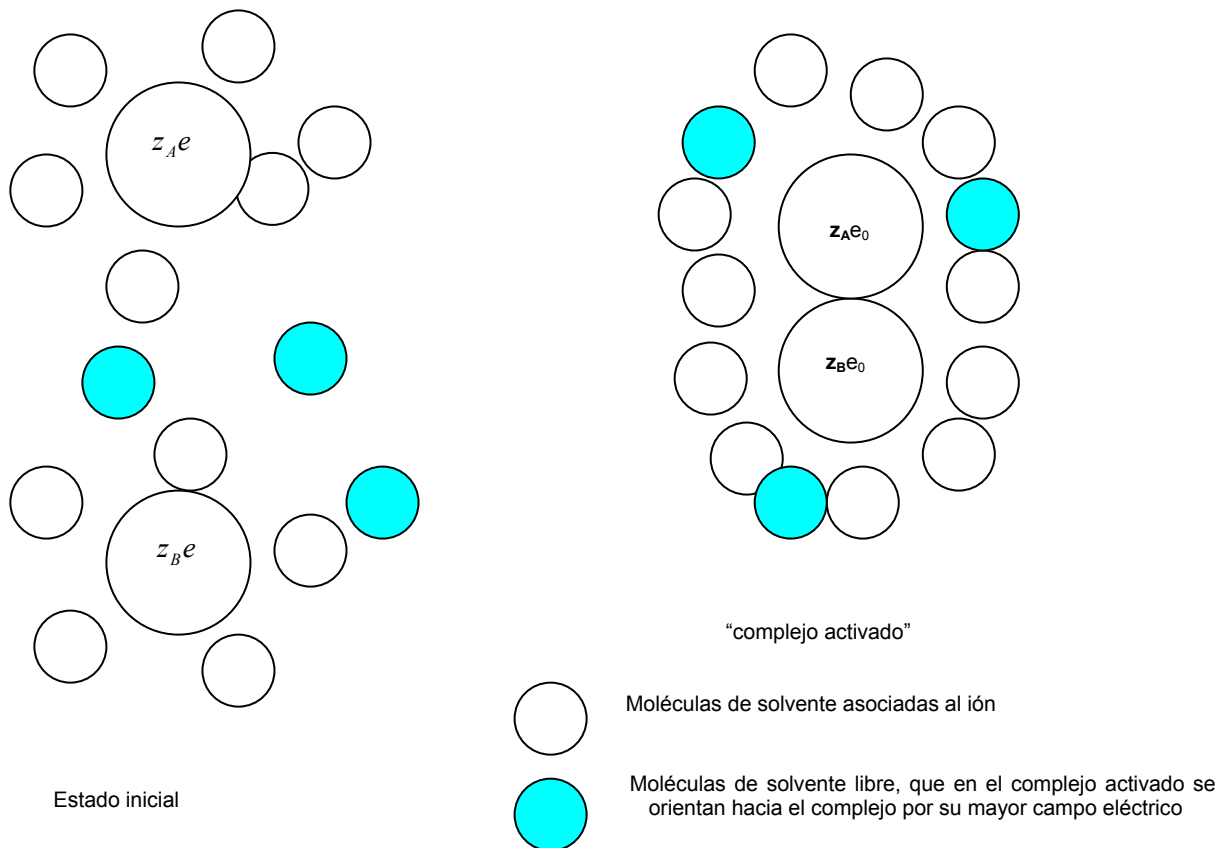


Fig. 1.19: Reordenamiento de las moléculas del solvente en el entorno del complejo activado. Se analiza el caso de iones de la misma carga.

### Efecto de la presión

Para estudiar el efecto de la presión sobre las constantes de velocidad en general, debemos trabajar como siempre con la expresión

$$k_r = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad \text{Ec. 9.71}$$

Además, debe recordarse que  $(\partial \Delta G / \partial p)_T = \Delta V$ .

Tomando el logaritmo de  $k_r$  y derivando con respecto a la presión a temperatura constante, se obtiene

$$\left(\frac{\partial \ln k_r}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad \text{Ec. 9.72}$$

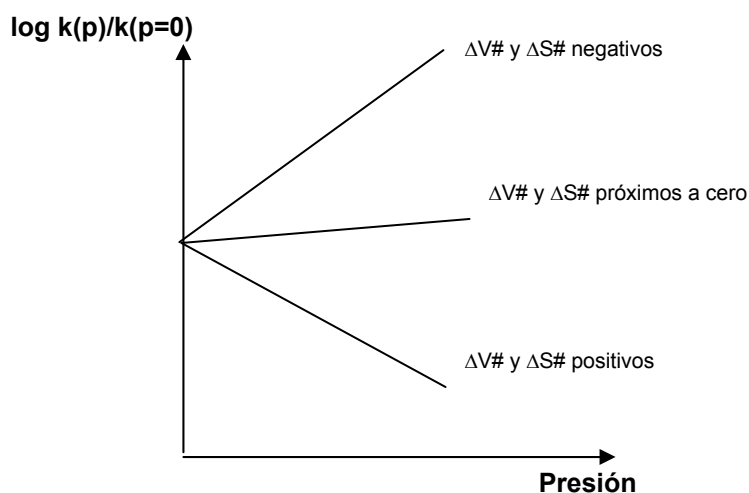
Donde  $\Delta V^\ddagger$  representa el cambio de volumen durante el proceso que conduce a la configuración del complejo activado.

En general, el volumen de activación es de mayor utilidad para el estudio de mecanismos de reacción, siendo una propiedad que admite una interpretación directa desde el punto de vista molecular, y como criterio para clasificar mecanismos de reacción es mucho más valiosa que la entropía de activación, además de ser una magnitud mucho más fácil de medir. El aumento de entropía de activación, por su parte, no es una propiedad de equilibrio estricta.

Las medidas de volúmenes de activación se miden en condiciones de trabajo donde la presión es normalmente superior a las 500 atm.

Existe una cierta correlación entre las entropías y los volúmenes de activación. Si ambas magnitudes son positivas, las reacciones suelen ser relativamente lentas. Lo opuesto ocurre si ambas son negativas. En las reacciones que podríamos llamar "normales", estas son relativamente bajas, con valores próximos a cero.

Es importante señalar, que esta correlación no es estricta, y en general presenta discrepancias, cuando las entropías de activación son del mayores que  $-20 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  y menores a  $20 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .



Algunos resultados obtenidos en procesos de intercambio de moléculas de solvente en la esfera de solvatación de de iones se listan en la Tabla 9.6.

**Tabla 9.6:** Magnitudes de activación en reacciones del tipo  $M(\text{H}_2\text{O})_z + (\text{H}_2\text{O}) \rightarrow M(\text{H}_2\text{O})_{z+1} + (\text{H}_2\text{O})$

ión	$k_{298}/\text{s}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger/\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/\text{J}.\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\Delta V^\ddagger/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
V+2/agua	87	61,8	-0,4	-4,11
Co+2/agua	$3,2 \cdot 10^6$	46,9	37,2	6,1
Mn+2/CH <sub>3</sub> OH	$3,7 \cdot 10^7$	25,9	-50,2	-5,0
Ni+2/CH <sub>3</sub> OH	$1,0 \cdot 10^3$	66,1	33,5	11,04

Se observa que existe una dependencia razonable entre la entropía de activación y el volumen de activación, pero esta es en general aceptable para una relación del orden o mayor que 10, es decir.

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{\Delta V^\ddagger} > 10$$



# CAPÍTULO 10

## Fenómenos de superficie

### Introducción

Las superficies juegan un papel fundamental en infinidad de procesos químicos, físicos y biológicos, a tal grado, que sin la existencia de procesos al nivel de interfases (líquidas y sólidas) afectarían todo el entorno tal cual lo conocemos, incluyendo cualquier forma de vida. Podría mencionarse un grupo muy importante de aspectos de relevancia en el campo de la química y que involucran superficies. Entre ellos pueden mencionarse procesos relacionados con

- protección de superficies condensadas contra agresiones físicas y químicas (pinturas, cremas de uso cosmético, etc.),
- catálisis, para favorecer la velocidad de reacciones químicas y analizar los aspectos básicos y aplicados a problemas de interés tecnológico, etc.
- desarrollo de lubricantes para disminuir la fricción entre superficies (tribología) y problemas de adhesión,
- los sistemas dispersos o coloidales

Los fenómenos de superficie involucran distintos tipos de interfases, a saber, líquido-gas, líquido-líquido, sólido-líquido, sólido-gas y sólido-sólido.

En la superficie de un líquido tiene lugar la vaporización, pero también el estado de tensión que da lugar al fenómeno de la tensión superficial. La forma de la superficie es un factor muy importante para describir ciertas propiedades que pueden observarse en los líquidos (formación de gotas, burbujas, adsorción, influencia de agentes tensoactivos o surfactantes, etc).

En este tipo de sistemas, las propiedades de la superficie se vuelven relevantes frente a las del volumen de la fase limitada por dicha superficie. El grado de subdivisión de una fase juega un papel fundamental en la importancia que pueden presentar las superficies, y en consecuencia los fenómenos asociados a ellas, frente al volumen total del sistema.

Si se parte de un sistema en forma de cubo de arista  $\ell = 1\text{ cm}$ , y cuyo volumen es de  $\ell^3 = 1\text{ cm}^3$  y su densidad es  $\delta$  (expresada en  $\text{g.cm}^{-3}$ ), el área total  $A$  de este cubo por gramo de material será  $A = 6 \cdot \ell^2 / \delta \ell^3 = 6 / \delta \ell$ . Si este cubo se subdivide en cubos cuyas aristas son menores, el área por gramo de material se incrementa, y si el nivel de subdivisión crece, el valor del área total se incrementa de manera considerable, pero el volumen total del sistema sigue siendo el mismo.

En la Tabla 10.1 se muestra como el área del material se incrementa por gramo de material a medida que el nivel de subdivisión se incrementa, considerando un material de  $\delta = 2,3\text{ g.cm}^{-3}$ .

**Tabla 10.1:** Área por gramo de material en función del nivel de subdivisión en cubos de arista  $\ell$ . El volumen total del sistema constante.

$\ell / \text{cm}$	1	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup> (10Å)
$A / \text{cm}^2.\text{g}^{-1}$	2,61	26,1	261	2610	2,61.104	2,61.105	2,61.106	2,61.107

En general, la interfase entre dos fases no puede ser descrita como un plano matemático. La interfase es una región y en ella pueden realizarse consideraciones termodinámicas. En las interfases tienen lugar fenómenos de adsorción y estos fenómenos pueden influir el destino de reacciones y procesos químicos.

Por otro lado, para el estudio de superficies se han desarrollado numerosas técnicas, que asociadas con los procedimientos clásicos, permite comprender la naturaleza de los factores que la influyen y favorecer el desarrollo de nuevos materiales.

Es importante recalcar que los procesos naturales y tecnológicos involucran superficies tanto internas como externas.

Así, los silicatos de aluminio, fosfatos de aluminio y boratos pueden actuar como tamices moleculares (*molecular sieves*), constituyen ejemplos de sólidos microporosos, pero uno de los objetivos es contar con materiales que presenten una superficie específica muy elevada (expresada como  $m^2/g$  de material sólido).

El desarrollo de nanocristales que presentan superficies bien estructuradas (o facetadas) es un campo en desarrollo por sus aplicaciones en microelectrónica.

Los procesos químicos sobre las superficies constituyen un campo de permanente interés desde el mismo momento en que se descubriera como muchas reacciones son favorecidas por la presencia de materiales que ofrezcan áreas superficiales muy grandes. La catálisis heterogénea constituye un activo campo de investigación y es un área por sí misma en la ciencia de materiales.

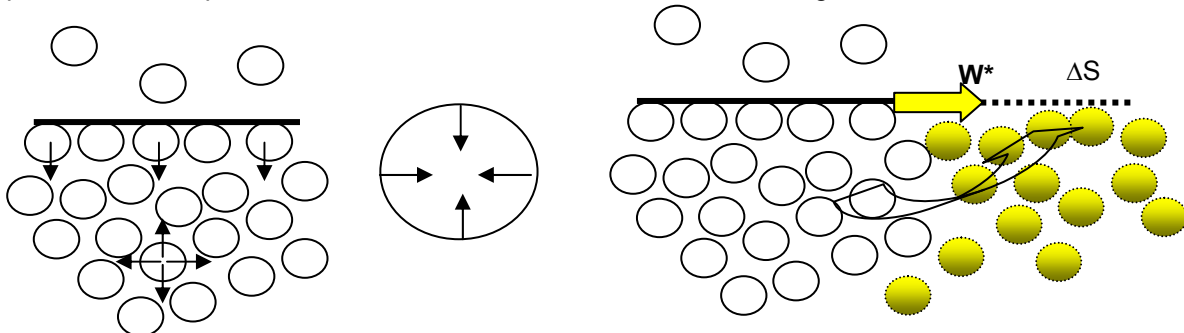
## Interfase líquido-gas, líquido-sólido y líquido-líquido

Propiedades de superficies líquidas. Interfaz líquido-gas. Energía libre superficial, tensión superficial. Capilaridad. Ecuación de Dupré. Interfaz líquido-líquido. Regla de Antonoff. Otras reglas Trabajos de cohesión y de adhesión. Métodos de análisis y medida.

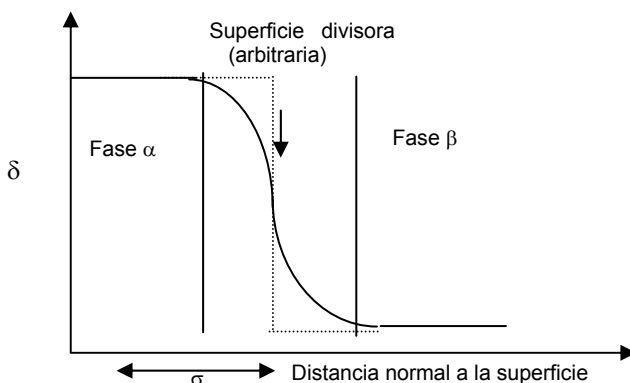
### Fase e interfase

La definición de fase como toda región homogénea de un sistema separado de otras regiones por superficies límites bien definidas tiene utilidad en la medida que la superficie no sea relevante en la definición de las propiedades de las fases.

Las moléculas en el interior de una fase están rodeadas por otras de la misma o diferente naturaleza, de manera que la distribución de campos o fuerzas promedio que actúa sobre cada una de ellas es isotrópica. Al llegar a una región en la interfase, y debido a la diferencia de densidades que existe al pasar de una región a la otra, la distribución de fuerzas se vuelve anisotrópica, y esto genera una fuerza neta que actúa sobre cada molécula en la interfase que tiende a llevarla hacia su seno (Ver Fig. 10.1). La consecuencia inmediata es la aparición de un estado de tensión de la interfase y la tendencia de exponer la menor superficie posible a la otra fase. En el caso de líquidos este efecto se manifiesta la formación de superficies esféricas, de manera que para incrementar el área entre dos fases se requiere entregarle al sistema energía  $W^*$ , que permite transferir moléculas desde su seno a la nueva superficie  $\Delta S$ , incrementando la energía de las moléculas que deben acomodarse en dicha superficie. Si se elimina el factor que determina el incremento de la superficie respecto la de en equilibrio, el sistema evoluciona hacia la condición original.



**Figura 10.1:** (a) una molécula en el seno de la fase está igualmente sometida a una distribución uniforme del campo de fuerzas, pero no se mantiene en sus límites (b) el líquido tiende a adoptar una forma esférica (c) crear una superficie requiere energía ( $W^*$ ) para transferir moléculas desde el seno del líquido a la nueva interfase en  $\Delta S$ .



**Figura 10.2:** Representación esquemática de la interfase donde se observa su espesor y el cambio regular de alguna propiedad intensiva entre ambas fases.

El segundo aspecto a tener presente está relacionado con el hecho que la interfase tiene un espesor. Esto significa que la interfase no es un plano matemático como está implícito en la definición de fase, y en consecuencia, *la condición de superficies límites bien definidas debe dejarse de lado al estudiar las propiedades de la interfase*. La interfase tiene un espesor  $\sigma$  (región interfacial) y en ella debe observarse una transición continua de las propiedades de una fase a la otra (Figura 10.2).

El plano que se esquematiza en la región de espesor  $\sigma$  suele considerarse como la superficie divisora entre ambas fases, y es aquel al que se hace referencia en la definición de límite de una fase.

### Tensión superficial

Se define como tensión superficial o energía libre superficial  $\gamma$ , al trabajo independiente de cambios de volumen entregado ( $w^*$ ) para incrementar la superficie en la unidad de área entre dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ . La unidad de la magnitud  $\gamma$  es J.m<sup>-2</sup>. También se expresa en N.m<sup>-1</sup>. De esta manera,

$$\gamma = \left( \frac{\partial w^*}{\partial A} \right)_{T,p} \quad \text{Ec. 10.1}$$

Una definición convencional debido a Maxwell, en el que se considera a la superficie en estado de tensión, expresa a  $\gamma$  como la fuerza tangente a la superficie que hay que aplicar a una línea de longitud unitaria  $\ell$  para desplazarla una distancia unitaria sobre la superficie. Imaginemos una película de líquido montada sobre un bastidor (o montura fija) como el que se muestra en el Fig. 10.3, y sobre el cual existe una varilla móvil, que puede desplazarse bajo la acción de una fuerza  $F'=2F$  para crear las dos superficies.

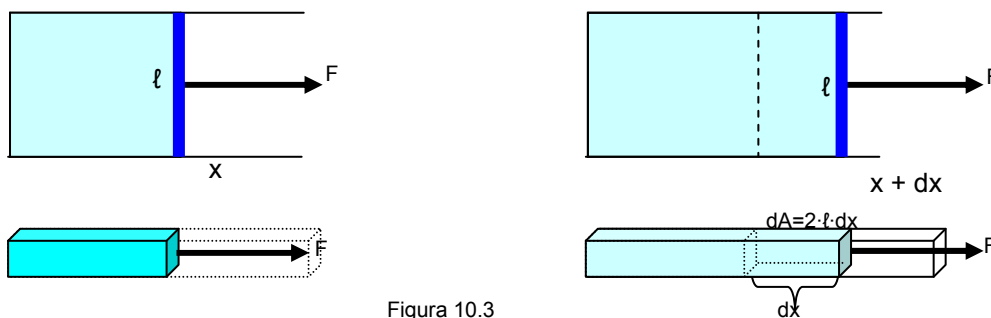


Figura 10.3

El trabajo realizado sobre la película del líquido para extender su superficie en  $dA = 2 \ell \cdot dx$  (una a cada lado de la montura) es

$$\delta w^* = F' dx = \gamma \cdot dA = \left( \frac{2F}{2\ell} \right) dx \quad \text{Ec. 10.2}$$

De esta forma, la tensión superficial se puede expresar como  $\gamma = F/\ell$ .

Obsérvese que:

- la fuerza  $F$  es siempre tangente a la superficie. Esta fuerza no debe confundirse con la que realmente actúa sobre cualquier molécula en la interfase, resultante de la existencia de las fuerzas intermoleculares.
- el valor de  $\gamma$  es independiente de la dirección en la que se aplique la fuerza  $F$ . En consecuencia,  $\gamma$  es una propiedad intensiva.
- Si se elimina la fuerza  $F$ , el proceso va espontáneamente acompañado de una contracción de la superficie y con la consiguiente disminución de las energías libres de Gibbs y de Helmholtz. En consecuencia, la tensión superficial tiende a disminuir la superficie libre.

Las condiciones de superficies de equilibrio pueden tratarse empleando para la tensión superficial tratamientos propios del equilibrio mecánico o en base a la energía libre superficial. El segundo tipo de análisis es preferible al primero, pero la ventaja de la emplear la idea de fuerza por unidad de longitud es adecuada para explicar los principios en los que se basan las técnicas de medidas de esta propiedad.

**Tabla 10.1:** Valores de tensión superficial de líquidos puros contra aire.

Tipo de interfase (t°C)	H2O (20 oC)	H2O (100 oC)	Hg (20 oC)	Benceno (20 oC)
$\gamma$ / mJ.m <sup>-2</sup>	72.75	58.0	472	28.88

### Efecto de la curvatura sobre las superficies.

Las superficies de los líquidos no son estrictamente planas, y en el caso de existencia de curvaturas evidentes surgen condiciones de deben considerarse en el tratamiento de superficies. La expresión que describe estos efectos fue deducida en 1805 por T. Young y por P.S. de Laplace, y se conoce ecuación de Young-Laplace.

Toda superficie está caracterizada por dos radios de curvatura,  $R_1$  y  $R_2$ . En la Fig. 10.4 se muestra una sección de una superficie curva, sustentada por los ángulos  $\theta_1$  y  $\theta_2$ . En la situación de equilibrio, el área de ese elemento será  $A = R_1 \cdot \theta_1 \cdot R_2 \cdot \theta_2$ . Si la superficie se desplaza una distancia  $dR$ , el incremento en los radios será  $R_1+dR$  y  $R_2+dR$ . y el incremento de la superficie

$$dA = (R_1 + dR) \cdot \theta_1 \cdot (R_2 + dR) \cdot \theta_2 - R_1 \cdot \theta_1 \cdot R_2 \cdot \theta_2$$

Despreciando los términos de segundo orden en  $(dR)^2$ , se obtiene

$$dA = (R_1 + R_2) \cdot \theta_1 \cdot \theta_2 \cdot dR$$

En el equilibrio, a la tendencia normal a la contracción de la superficie, debe quedar balanceada por la existencia de una diferencia de presión a través de la interfase. Llamando  $P_i$  y  $P_e$  a las presiones en el interior de la superficie y en exterior respectivamente. En el marco del principio de los trabajos virtuales, la suma de las fuerzas en equilibrio debe ser nula, en consecuencia,

$$(P_e - P_i) \cdot A \cdot dR + \gamma \cdot \Delta A = 0$$

$(P_e - P_i) \cdot A$  es la suma de fuerzas que contrabalancea la contracción espontánea de la superficie.

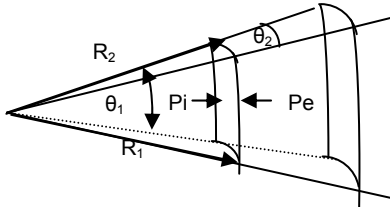


Figura 10.4

$$(P_e - P_i) \cdot R_1 \cdot \theta_1 \cdot R_2 \cdot \theta_2 \cdot dR + \gamma \cdot (R_1 + R_2) \cdot \theta_1 \cdot \theta_2 \cdot dR = 0 \Rightarrow (P_i - P_e) = \gamma \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Ec.10.3}$$

Esta relación se conoce como ecuación de Young-Laplace. Para superficies esféricas,  $R_1=R_2 = r$ , se obtiene

$$(P_i - P_e) = 2 \cdot \frac{\gamma}{r} \quad \text{Ec. 10.4}$$

Para una superficie plana,  $R_1, R_2 \rightarrow \infty$ , entonces  $P_i = P_e$ . La ecuación 10.5 es fundamental para explicar los fenómenos de capilaridad.

### Termodinámica de una superficie de una sustancia pura

El aumento de energía libre  $dG$  queda expresada como la suma de la correspondiente a la fase y a la contribución de la energía libre superficial. Por lo tanto,

$$dG_{T,p} = \mu \cdot dn + \gamma \cdot dA = \mu \cdot dn + \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} dA \quad \text{Ec. 10.5}$$

con  $\mu$  indicando el potencial químico y  $n$  el número de moles en la fase. La energía libre total está dada por

$$G = n \cdot \mu + \gamma \cdot A \quad \text{Ec. 10.6}$$

Como el proceso esquematizado en la Fig. 3 es reversible, el calor absorbido permitirá evaluar el aumento de entropía superficial por unidad de área (ver Ecuación 10.7).

$$\delta q_{rev} = T \left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,p} dA \quad \text{Ec. 10.7}$$

Empleando las propiedades de las funciones de estado,

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p,A} = - \left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,p} \quad \text{Ec. 10.8}$$

Finalmente, la entalpía superficial por unidad de área  $\left( \frac{\partial H}{\partial A} \right)_{T,p}$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial A} \right)_{T,p} = \gamma + T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,p} \quad \text{Ec. 10.9}$$

Introduciendo en la Ec. 10.9 la Ec. 10.8,

$$\left( \frac{\partial H}{\partial A} \right)_{T,p} = \gamma - T \cdot \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p,A} \quad \text{Ec. 10.10}$$

La energía interna por unidad de área, puede considerarse de mismo orden de magnitud que entalpía superficial por unidad de área, y suele trabajarse con la primera sin distinguirla de la segunda.

## Dependencia de la tensión superficial con la temperatura.

Experimentalmente, la tensión superficial disminuye con el aumento de temperatura. En la Tabla 10.2 se presentan resultados experimentales que da cuenta de este comportamiento para la interfase agua/vapor.

Lóránd Eötvös (Hungría, 1849-1919) verificó la validez de la siguiente dependencia empírica

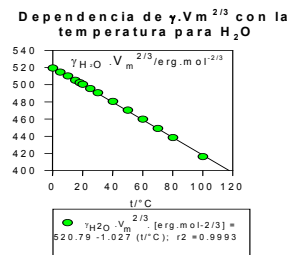
$$\gamma \cdot V_m^{2/3} = k \cdot (T_c - T) \quad \text{Ec. 10.11}$$

donde,  $V_m$  es el volumen molar del líquido y  $T_c$  su temperatura crítica. En general, la interfase líquido-vapor se vuelve difusa en las cercanías del punto crítico y la tensión superficial se anula unos 6 K antes de alcanzar la temperatura crítica. Una expresión modificada, es  $\gamma \cdot V_m^{2/3} = k \cdot (T_c - T)$

En la Tabla 10.3 se listan valores de la tensión superficial de agua a distintas temperaturas y en la Fig. 10.5 el comportamiento predicho por la Ec. 10.11,

**Tabla 10.3:** Tensión superficial de agua/aire a distintas temperaturas

t/°C	$\delta/g.cm^{-3}$	$\gamma/N.m^{-1}$	t/°C	$\delta/g.cm^{-3}$	$\gamma/N.m^{-1}$
0	0.99987	75.6	30	0.99567	71.18
5	0.99999	74.9	40	0.99224	69.56
10	0.99973	74.22	50	0.98807	67.91
15	0.99913	73.49	60	0.98324	66.18
18	0.99862	73.05	70	0.97781	64.4
20	0.99823	72.75	80	0.97183	62.6
25	0.99707	71.97	100	0.95838	58.9



**Figura 10.5:** Tensión superficial de agua/aire a distintas temperaturas en °C

$$\gamma \cdot V_m^{2/3} = 520,19 - 1,027 \times t$$

$$r^2 = 0,9993$$

La ecuación de Eötvös es una relación sencilla para estimar la temperatura crítica de una sustancia pura.

## Efecto de la curvatura de la interfase líquido-vapor sobre la presión de vapor de un líquido

La termodinámica muestra que a temperatura constante,  $d\bar{G}_T = \bar{V} \cdot dp$ . Si el volumen de la fase líquida no cambia de manera detectable con la presión, entonces

$$\Delta\mu_T = \int \bar{V} \cdot dp \approx \bar{V} \cdot \Delta p \quad \text{Ec. 10.12}$$

$\Delta p$  es la diferencia de presión entre los lados de la superficie curva, y  $\Delta\mu$  la diferencia de energía libre asociada al cambio en  $\Delta p$ . Introduciendo en la expresión 10.12 la ecuación de Young-Laplace (Ec. 10.3), se debe verificar,

$$\Delta\mu_T = \bar{V} \cdot \gamma \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Ec. 10.13}$$

Si la curvatura tiene un efecto sobre la presión de vapor, entonces esta debe adaptarse a la diferencia que se muestra en la Ec. 10.13. De esta manera la presión de vapor de equilibrio  $p^*$  debe modificar su valor a uno que sea relativamente mayor. Entonces, recordando que  $\mu = \mu^* + RT \cdot \ln(p/p^*)$ , se tendrá,

$$RT \cdot \ln \frac{p}{p^*} = \bar{V} \cdot \gamma \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Ec. 10.14}$$

Definiendo el radio medio de curvatura  $R_m$  como  $\frac{2}{R_m} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$

entonces,  $RT \cdot \ln \frac{p}{p^*} = 2 \cdot \bar{V} \cdot \frac{\gamma}{R_m}$

Esta expresión se conoce como ecuación de Kelvin, y es una de las relaciones fundamentales en procesos involucrados en la fisicoquímica de superficies. En el caso de superficies esféricas de radio  $r$ , la ecuación de Kelvin toma la forma familiar:

$$RT \cdot \ln \frac{p}{p^*} = \bar{V} \cdot \frac{2 \cdot \gamma}{r} \quad \text{Ec. 10.15}$$

Estas ecuaciones muestran que la presión de vapor de una gota de radio  $r$  siempre es mayor que la correspondiente a un espejo de líquido.

Una consecuencia inmediata de la Ec. 10.15 sugiere que la formación de gotas no es un proceso espontáneo, a menos que el tamaño de las mismas supere un tamaño crítico. Así, si se trabaja con un recipiente muy limpio y sin material particulado en suspensión en la fase gaseosa, la compresión de una cierta masa

de vapor puede conducir a una situación de sobresaturación o metaestabilidad. La formación de gotas implica que un grupo o grupos de moléculas se reúnan en una dada región del espacio formando “clústeres” o agregados moleculares, los que actúan como núcleos de condensación. El exceso de energía en la interfase, determina que las moléculas tengan una tendencia de escape muy grande. La presencia de polvo o imperfecciones en la pared del recipiente conduce al crecimiento de los clústeres y superando un tamaño crítico, a la formación de gotas estables.

De la Ec. 10.15 se obtiene

$$p = p^* \times e^{\frac{2\gamma\bar{V}}{r.RT}} \quad \text{Ec. 10.16}$$

En la Tabla 10.4 se listan valores de  $p/p^*$  para gotas de agua de distinto radio a temperatura ambiente.

**Tabla 10.4**

Radio /cm	10-4	10-5	10-6	3x10-7
$p/p^*$	1,001	1,01	1,114	¿?

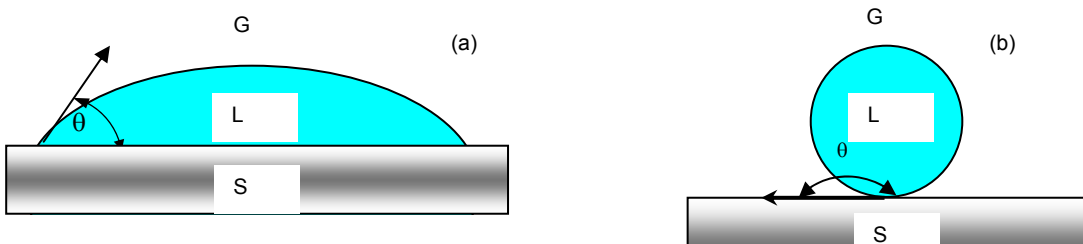
La situación inversa se presenta con el fenómeno de formación de burbujas. La ecuación adopta la forma

$$p = p^* \times e^{-\frac{2\gamma\bar{V}}{r.RT}} \quad \text{Ec. 10.17}$$

La formación de burbujas no es un fenómeno espontáneo, y esto conduce a fenómenos de sobrecalentamiento de líquidos. Si se calienta un líquido hasta su temperatura de ebullición normal (a 1 atm de presión), la presión en el interior de la burbuja a esa temperatura será menor que la que se aplica sobre el sistema, y en consecuencia esta colapsa a menos que se sobrecaliente el líquido hasta alcanzar una temperatura en la fase líquida mayor que la de ebullición normal. De no adoptarse precauciones, se pueden producir eyecciones de líquidos por la formación violenta de burbujas. Esta es la razón por la que se introducen placas porosas en la destilación de líquidos. También es la razón de observar estados metaestables para la fase líquida a presiones inferiores que la presión de vapor a la temperatura de trabajo o en procesos de separación de fase sólida desde la fase líquida (sobreenfriamiento).

### Angulo de contacto

Cuando una gota de un líquido se coloca sobre una superficie sólida por ejemplo, las diferentes interacciones entre las moléculas en el seno del líquido y de las resultantes entre las moléculas del líquido y las del sólido, se traducen la formación de un ángulo de contacto en la línea de contacto entre las fases. En la Fig. 10.6 se esquematizan dos situaciones generales que servirán de base para interpretar este fenómeno.



**Figura 10.6** (a) El ángulo de contacto es menor que 90° como consecuencia de las interacciones atractivas entre el líquido y el sólido que tiende a cubrir su superficie (b) las interacciones atractivas son débiles entre el líquido y el sólido, por lo que el líquido tiende a tener la menor superficie de contacto posible con el sólido.

El ángulo de contacto  $\theta$  se mide desde la superficie sólida (S) a la tangente a la interfase líquido (L)-gas (G). La forma que adopta la gota sobre la superficie puede explicarse de la siguiente manera.

Las fuerzas de atracción entre las moléculas del líquido y las del sólido son mayores que las que existen entre las mismas moléculas del líquido. Como consecuencia, existirá una tendencia espontánea para que el líquido tienda a expandirse sobre el sólido incrementando la superficie de contacto entre ambas fases. Una situación extrema debe observarse cuando el líquido tiende a cubrir toda la superficie del sólido. En este caso el ángulo de contacto debe ser cero. En general, al proceso de cubrir la superficie del sólido acompañado por una disminución de la energía interfacial entre el sólido y el líquido se ve contrabalanceado por el

incremento en la energía potencial en la interfase líquido-gas, ya que este proceso implica un aumento de la superficie de contacto entre estas dos fases. Simultáneamente, existe una disminución de la interfase entre el sólido y el gas. Cuando se da esta situación, el ángulo de contacto toma valores mayores a  $90^\circ$ , y una situación típica se esquematiza en la Fig. 10.6b.

En el caso de una gota de agua sobre una placa de vidrio limpia, las interacciones atractivas se ven favorecidas por el carácter polar de las moléculas del agua (con su momento dipolar permanente y su capacidad para formar enlaces hidrógeno) y los aniones silicatos presentes en la estructura del vidrio y que se encuentran expuestos en la interfase. En consecuencia, el líquido tiende a cubrir la superficie. Se dice que el líquido moja la superficie del sólido.

Por el otro lado, si las fuerzas de cohesión entre las moléculas del líquido son mayores que las que se pueden establecer entre las moléculas en su interfase y las que componen el sólido, el fenómeno que debe observarse es similar al esquematizado en la Fig. 10.6b, donde el líquido tiende a presentar la menor superficie de contacto posible con el sólido. Se dice que el líquido no moja la superficie del sólido y para este tipo de situación el ángulo de contacto es mayor a  $90^\circ$ . Ejemplos característicos son el Hg(l) sobre una superficie muy limpia, o gotas de agua sobre una superficie cubierta de grasa o vaselina. En este último caso, la vaselina o la grasa son no polares y las interacciones con una molécula polar son muy débiles.

Existe una relación sencilla entre el ángulo de contacto y la tensión superficial. Considere una región cercana a un punto de contacto, tal como se esquematiza en la Fig. 10.7a.

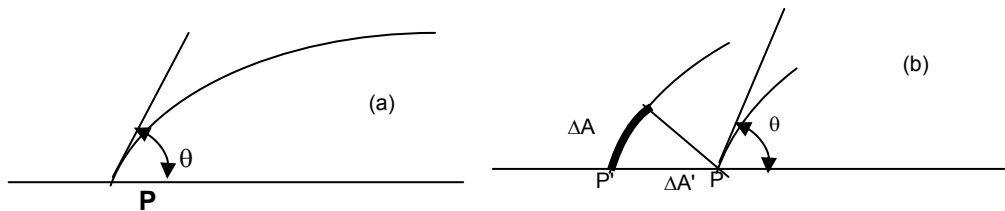


Figura 10.7: Ángulo de contacto.

En el punto P (y sobre todos los puntos de contacto sobre la superficie), el sistema se encuentra en equilibrio. Imagine que la superficie sufre un desplazamiento cuasiestático paralelo a la superficie original hasta el punto P', de manera de incrementar la interfase L-S en  $\Delta A'$ , tal como se esquematiza en la Fig. 7b. A su vez, la superficie en la interfase L-G se incrementa en  $\Delta A$ . Si el proceso se realiza en condición tal que se cumpla el principio de los trabajos virtuales, entonces la suma de todos los trabajos involucrados en el proceso virtual que lleva al sistema desde (a) hasta (b) debe ser nulo. Los trabajos involucrados son el correspondiente al incrementar la superficie de contacto entre el líquido y el sólido,  $W_{L-S}$ , el correspondiente a incrementar la interfase líquido-gas,  $W_{L-G}$ , y finalmente el que implica la disminución de la interfase entre el gas y el sólido,  $W_{S-G}$ .

$$W_{L-S} + W_{L-G} + W_{S-G} = 0 \quad \text{Ec. 10.18}$$

En términos de las energías libres superficiales  $\gamma_{L-S}$ ,  $\gamma_{L-G}$  y  $\lambda_{S-G}$  por un lado, y de los incrementos de área (que pueden ser positivos o negativos), la Ecuación 10.18 se puede reescribir de la siguiente forma,

$$\gamma_{L-S} \cdot \Delta A' + \gamma_{L-G} \cdot \Delta A + \lambda_{S-G} (-\Delta A') = 0 \quad \text{Ec. 10.19}$$

Es fácil verificar que  $\Delta A = \cos\theta \cdot \Delta A'$ . Como el incremento de área  $\Delta A \neq 0$ , entonces debe cumplirse,

$$\gamma_{L-S} + \gamma_{L-G} \cos\theta - \lambda_{S-G} = 0 \quad \text{Ec. 10.20}$$

La Ec. 10.20 define bajo qué condiciones el ángulo de contacto debe ser menor o mayor de  $90^\circ$ .

$$\cos\theta = \frac{\lambda_{S-G} - \gamma_{L-S}}{\gamma_{L-G}} \quad \text{Ec. 10.21}$$

Si se considera la definición equivalente de la tensión superficial en término de fuerza por unidad de longitud, tal como fuera considerado previamente, el balance de fuerzas que concurren en el punto P para un sistema en equilibrio debe ser cero y esta condición se esquematiza en la Fig. 10.8

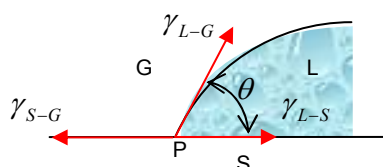


Figura 10.8: Balance de las fuerzas por unidad de longitud en el punto de contacto P basado en la Ec. 10.20. Obsérvese que el resultado de la suma vectorial de estas fuerzas conduce a la Ec. 10.21.

De la Ec. 10.18,

$$W_{L-G} = -W_{L-S} - W_{S-G} = |W_{S-G}| - W_{L-S} \quad \text{Ec. 10.21}$$

Se pueden presentar dos situaciones:

**Caso a:**  $|W_{S-G}| > W_{L-S}$

En este caso, se requiere mayor energía para incrementar la interfase entre el sólido y el gas que la necesaria para aumentar el contacto entre el sólido y el líquido. Esta situación, refleja una interacción mayor entre las moléculas del líquido y las del sólido, y el ángulo de contacto será menor a  $90^\circ$ .

**Caso b:**  $|W_{S-G}| < W_{L-S}$

En esta situación hay que entregar más energía para aumentar la superficie de contacto entre el líquido y el sólido comparada con la requerida para incrementar la interfase entre la superficie sólida y el gas. Este es el caso descrito para gotas de Hg sobre una superficie limpia y que se esquematiza en la Fig. 10.6b. El ángulo de contacto será entonces mayor a  $90^\circ$ .

### Trabajo de adhesión ( $W_{ad}$ )

Se define como trabajo de adhesión a la energía ( $W$ ) que hay que entregársele a un líquido en contacto con un sólido para crear la unidad de área entre todas las fases presentes. Este proceso involucra crear dos interfases nuevas, la correspondiente a líquido-gas y sólido-gas a costa de la energía requerida para disminuir la interfase entre el sólido y el líquido. Este trabajo queda expresado como

$$W_{ad} = \frac{W}{\Delta A} = \gamma_{S-G} + \gamma_{L-G} - \gamma_{L-S} \quad \text{Ec. 10.22}$$

Combinando las Ec. 10.28 y Ec. 10.21, se obtiene

$$W_{ad} = \gamma_{L-G}(1 + \cos\theta) \quad \text{Ec. 10.23}$$

A esta relación se la conoce como ecuación de Dupré.

### Trabajo de cohesión ( $W_{coh}$ )

Se define como trabajo de cohesión, a la energía requerida para crear dos superficies unitarias en un líquido. En este caso

$$W_{ad} = 2 \cdot \gamma_{L-G} \quad \text{Ec. 10.24}$$

### Tensión interfacial

Considere dos líquidos A y B en contacto una superficie sólida S, tal como se esquematiza en la Fig. 9,

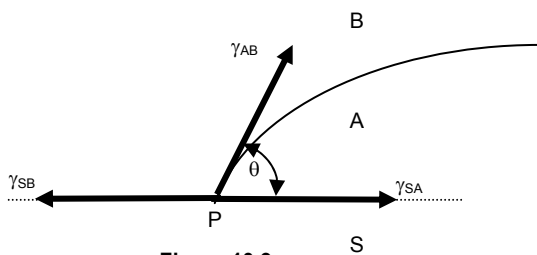


Figura 10.9

De manera similar al procedimiento empleado para hallar la Ec. 10.21, se debe cumplir que ,

$$\gamma_{SB} = \gamma_{SA} + \gamma_{AB} \cdot \cos\theta \quad \text{Ec. 10.25}$$

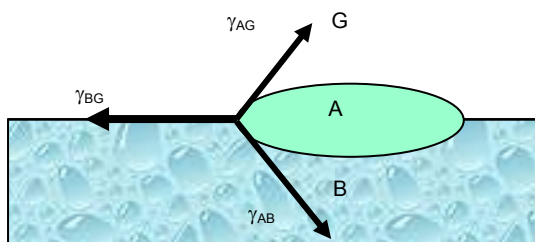
A la magnitud  $\gamma_{AB}$  se le denomina tensión interfacial y representa la energía que se requiere para incrementar la superficie de contacto entre A y B en la unidad de área.

Las condiciones para definir el ángulo de contacto  $\theta$  están relacionadas con las fuerzas de interacción atractivas entre A y S comparadas con las correspondientes a las que existen entre B y S. Si el trabajo para extender la interfase entre A y S es menor que el requerido para incrementar la interfase entre B y S, entonces A tiende a cubrir la superficie sólida y el ángulo se hallará comprendido en el intervalo  $0 \leq \theta < 90^\circ$ . Si el balance de las interacciones es opuesto al descrito anteriormente, B tenderá a cubrir el sólido y A a reducir al máximo el área de contacto con esta superficie.

### Esparcimiento de un líquido sobre otro

Analizaremos el caso de un líquido A que se descarga sobre la superficie de un líquido B en el que no es soluble (por ejemplo, aceite sobre agua). El líquido puede adoptar la forma que se muestra en la Fig. 10.10,





**Figura 10**

El trabajo por unidad de área  $W'$  requerido para incrementar el área de A en contacto con B, está dada por

$$W' = \gamma_{AG} + \gamma_{AB} - \gamma_{BG}$$

Si  $W'$  es positivo, A no se esparce sobre B. La combinación con la ecuación de Dupré, conduce a la siguiente ecuación equivalente a la del trabajo de adhesión de A sobre B:

$$W_{AB} = [2\gamma_{AG} - W'] \quad \text{Ec. 10.26}$$

Si  $W' < 0$ , entonces, el trabajo de “adhesión” de A sobre B es mayor que el trabajo de cohesión. En este caso, A tiende a esparcirse sobre B, siendo el caso extremo la disolución completa en B. El parámetro  $-W'$  suele denominarse coeficiente de esparcimiento. En la Tabla 10.4 se presentan valores correspondientes a coeficientes de esparcimiento de un líquido A sobre agua a 25°C y 1 atm de presión.

**Tabla 4:** Coeficientes de esparcimiento para distintos sustancias sobre agua a 25°C ( $\gamma_{H_2O} = 72,5 \text{ dinas} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

Sustancia A	$\gamma_A / \text{dinas} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{AB} / \text{dinas} \cdot \text{cm}^{-1}$	$-W' / \text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$
Alcohol octílico	27,5	8,5	36,5
Ácido oleico	32,5	15,5	24,5
bromoformo	41,5	40,8	- 9,8
Parafina	31,8	57,2	- 16,5

Como puede apreciarse de la Tabla 4, cuanto más pequeño sea la tensión interfacial, menor será el trabajo requerido para extender A sobre B. El agua no se esparce sobre parafina por la diferencia de las polaridades entre las moléculas. Cualquier intento de aumentar la interfase agua-parafina se hará con una inversión importante de energía bajo la forma de trabajo. Esta es la razón del valor de  $-W'$ , que refleja esa dificultad.

El problema central en estos estudios es la determinación precisa de la tensión interfacial  $\gamma_{AB}$

### Regla de Antonoff

Esta regla permite estimar la tensión interfacial a partir de medidas de las tensiones superficiales de A y de B saturadas en el otro componente. Sean  $\gamma_A$  y  $\gamma_B$  los valores de estas tensiones. La regla propone que puede estimarse como  $\gamma_{AB} \approx \gamma_A - \gamma_B$ . Esta regla ha estado sujeta a numerosas críticas en la literatura, pero permite una estimación de esta propiedad en interfases de agua y sustancias orgánicas líquidas.

En la Tabla 10.5 se comparan valores experimentales con los estimados por esta regla, tomando agua como el componente A y sustancias orgánicas como el componente B.

**Tabla 10.5:** Aplicación de la regla de Antonoff a interfase entre agua y solventes orgánicos a 25°C. Los valores de la tensión superficial están en  $\text{dinas} \cdot \text{cm}^{-1}$

Sustancia B	$\gamma'_A$	$\gamma'_B$	$\gamma'_A - \gamma'_B$	$\gamma_{AB, \text{exp}}$
C6H6	62,12	28,23	33,89	33,91
CCl4	69,66	26,15	43,51	43,50
nitrobenzono	67,70	42,76	24,94	25,15

### Formación de gotas y burbujas

La formación de una gota constituida por un número reducido de moléculas no es espontánea.

Cuando un vapor se condensa en un líquido y una gota crece en tamaño, la energía libre de Gibbs es una función del tamaño de la gota.

Considere la formación de una gota por condensación de n moles de vapor ( $n = w/M$  y w la masa de líquido). Si la densidad del líquido es  $\delta_L$ , y el radio de la gota es r, entonces,  $w \approx \delta_L \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$ .

El aumento de energía libre del sistema es la suma de dos términos (Ec. 10.5),

$$\Delta G = n \cdot \Delta\mu + \gamma \cdot \Delta A \quad \text{con} \quad \Delta\mu = \mu_V - \mu_L = \bar{H}_V - \bar{H}_L - T(\bar{S}_V - \bar{S}_L) = \Delta_V \bar{H} - T \cdot \Delta_V \bar{S}$$

En esta relación, el primer término corresponde a la transferencia de n moles desde la fase gaseosa a la líquida y  $\Delta\mu$  el cambio de potencial químico en la vaporización de un mol de líquido. Tomando como referencia el proceso de ebullición a la temperatura de ebullición normal,  $T_e \Delta_V \bar{S} = \Delta_V \bar{H}$

Si las entalpía y entropía molares de vaporización no cambian con la temperatura, y  $\Delta\mu = \Delta_V \bar{H} \cdot (1 - \frac{T}{T_e})$

El segundo término describe la contribución de la energía libre superficial al cambio neto, siendo A el área de una esfera de radio r. En consecuencia, al condensar n moles,

$$\Delta G = -\frac{\delta_L}{M} \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \Delta\mu + 4\pi \cdot r^2 \cdot \gamma = -\frac{1}{\bar{V}_L} \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \left\{ \Delta_V \bar{H} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_e}\right) \right\} + 4\pi \cdot r^2 \cdot \gamma = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \left\{ \Delta_V \bar{H}' \cdot \left(1 - \frac{T}{T_e}\right) \right\} + 4\pi \cdot r^2 \cdot \gamma \quad \text{Ec. 10.27}$$

En esta ecuación,  $\Delta_V \bar{H}' = \Delta_V \bar{H} / \bar{V}_L$  es la entalpía de vaporización unidad de volumen molar del líquido.

La condición de máximo o mínimo en  $\Delta G$  se obtiene derivando la Ec. 10.27 respecto del radio de la esfera e igualando a cero el resultado de esa operación. Llamando  $r_m$  al valor del radio donde se cumple esta condición

$$-4\pi \cdot r_m^2 \cdot \left\{ \Delta_V \bar{H}' \cdot \left(1 - \frac{T}{T_e}\right) \right\} + 8\pi \cdot r_m \cdot \gamma = 0 \Rightarrow r_m = \frac{2 \cdot \gamma}{\Delta_V \bar{H}' \cdot \left(1 - \frac{T}{T_e}\right)} = \frac{2 \cdot V_m \cdot \gamma}{\Delta_V \bar{H} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_e}\right)} \quad \text{Ec. 10.28}$$

Luego, el valor de la energía libre en  $r_m$ ,  $\Delta G(r_m) = \frac{4}{3} \pi \cdot \gamma \cdot r_m^2 > 0$ . Al ser este incremento positivo, la formación de la gota no es un proceso espontáneo.

El número de moles en  $r_m$ , está dado,

$$n(r_m) = 2 \frac{3}{V_m} \pi \cdot r_m^3$$

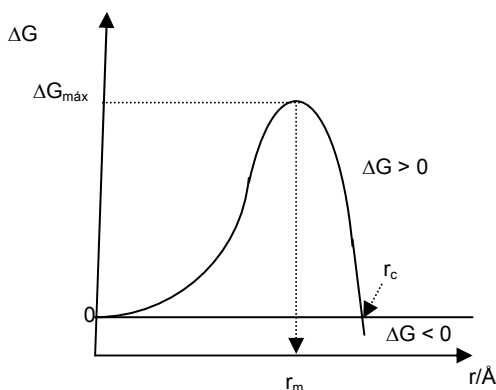


Figura 10.11

Este resultado indica que para  $r < r_m$ ,  $\Delta G$  aumenta pero decrece a partir de este valor. Sin embargo, recién a partir de cierto **radio crítico**  $r_c$  el cambio de energía libre pasa a ser menor que cero y en consecuencia **si la gota no supera este valor crítico, no se forma espontáneamente** (Ver Figura 11). Por este motivo, la presencia de material particulado o finamente dividido en suspensión, de radio mayor que el crítico, favorece la **nucleación** espontánea que conduce a la formación de gotas. También favorece este proceso la existencia de rugosidades o de imperfecciones en las paredes del recipiente.

El valor de este radio crítico se obtiene igualando a cero la Ecuación 10.27,

$$\Delta G = 0 = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \left\{ \Delta_V \bar{H}' \cdot \left(1 - \frac{T}{T_e}\right) \right\} + 4\pi \cdot r^2 \cdot \gamma \Rightarrow r_c = \frac{3 \cdot \gamma \cdot \bar{V}_L}{\Delta_V \bar{H} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_e}\right)} \quad \text{Ec. 10.29}$$

Para H<sub>2</sub>O, a 25°C, la tensión superficial es 71,97 dinas/cm, y su densidad 0,99707 g/cm<sup>3</sup>. Su entalpía de vaporización es 40,7 kJ.mol<sup>-1</sup> y su peso molecular 18,015. Reemplazando en la Ec. 10.29, se obtiene que  $r_c \approx 5 \text{ \AA}$

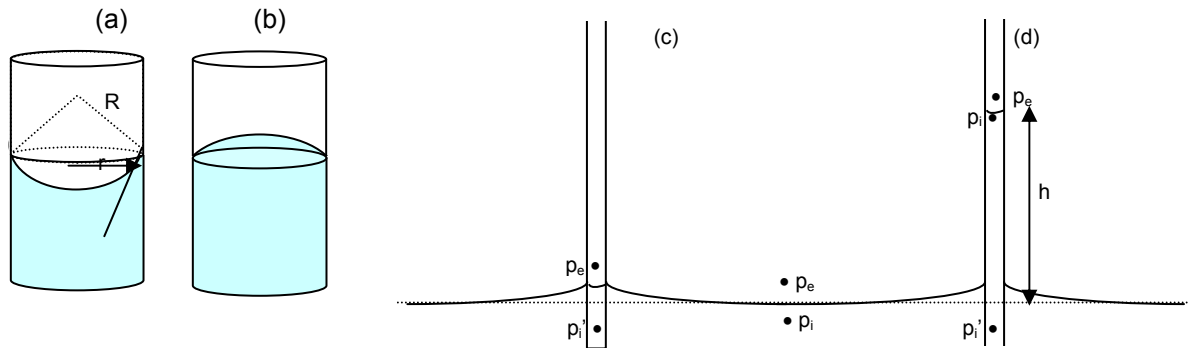
La estimación es muy grosera, pero este radio crítico es del orden de algunos radios moleculares, y en consecuencia, el clúster o agregado de moléculas en una gota se puede oscilar y llegar hasta algunas pocas docenas (1-3) de moléculas.

Si la presión que ejerce el vapor es menor que la de saturación, entonces la energía libre de los clústeres o agregados se incrementa en tamaño, pero con poca presencia de clústeres pequeños, su número queda sujeto a fluctuaciones tanto en número como dimensiones. Si la presión es ahora mayor que la de saturación, el número de núcleos de condensación con radios menores que  $r_c$ , fluctuará intensamente, y cuando este alcance valores del orden  $r_c$ , cualquier fluctuación favorable se traducirá en un crecimiento de la gota, o si se alcanza la condición de máxima sobresaturación, en la formación de neblina o gotas pequeñas.

Es importante señalar que las ecuaciones previas pueden aplicarse a fenómenos de nucleación en cualquier sistema (crecimiento de cristales, formación de burbujas, pero en el caso de cristales, los núcleos o gérmenes de cristalización no poseen simetría esférica y los coeficientes deben contener información geométrica propia del sistema en estudio).

### Capilaridad. Tratamiento del ascenso y descenso capilar.

Si se introduce un capilar en un líquido puede un ascenso o un descenso de líquido en el interior del capilar. Las interacciones entre las moléculas de un líquido con las paredes del sólido con el que se construye el capilar es la causa de este fenómeno tal como se esquematiza en la Fig. 12.



**Fig. 12:** Se esquematizan dos situaciones (a) el líquido moja las paredes (b) el líquido no moja la pared. La forma que adopta el menisco será cóncava (a) o convexa (b). A través de estas interfases deberán existir diferencias de presión que dependen de los radios de curvatura de la superficie del menisco (c) Situación que se presenta al momento de introducir un capilar de radio  $r$  en un líquido que moja sus superficies externas e internas.

En la región plana, la ecuación de Young-Laplace, predice que las presiones externa ( $p_e$ ) e inmediatamente a través de esta superficie ( $p_i$ ) deben ser iguales ( $r \rightarrow \infty$ ). En la región interna, la interfase es curva, y si se considera esférica de radio  $R$  se debe verificar para este tipo de interacción líquido-sólido que  $p_e < p_i'$  en el interior del capilar. Consecuentemente, no se cumple el principio general de la hidrostática, pues  $p_i > p_i'$ , y esto fuerza al ingreso de líquido en el capilar hasta que la presión que ejerce la columna hidrostática compense la diferencia entre  $p_e$  y  $p_i'$  (Fig. 12 d). La diferencia de presiones  $\Delta p = \delta \cdot g \cdot h$ , siendo  $\delta$  *prácticamente* la densidad del líquido,  $g$  la aceleración de la gravedad y  $h$  la altura de la columna de líquido en el capilar. Realmente, esta densidad  $\delta = \delta_L - \delta_V \approx \delta_L$  si se está suficientemente alejado del punto crítico. Por lo tanto, de acuerdo con la Ec. 10.4,

$$\Delta p = \delta_L g \cdot h = \frac{2 \cdot \gamma}{R}$$

La relación entre el radio del capilar  $r$  y el radio de curvatura  $R$ , es simplemente  $r = R \cdot \cos \theta$ . Luego

$$\Delta p = \delta_L g \cdot h = \frac{2 \cdot \gamma}{r} \cos \theta$$

En determinaciones experimentales, se busca trabajar con capilares muy limpios y así el  $\cos \theta = 1$ . En consecuencia,

$$\gamma = \frac{1}{2} \delta_L g \cdot h \cdot r \quad \text{Ec.10.30}$$

Las razones físicas del ascenso hay que buscarlas en la interacción atractiva entre las moléculas del líquido con el sólido. El líquido tiende a extenderse sobre las paredes del sólido hasta que la tendencia espontánea a este proceso se le opone el peso de la columna de líquido dentro del capilar.

El ascenso o descenso capilar es el fundamento de uno de los métodos para determinar la tensión superficial de líquidos.

## Métodos de medida de la tensión superficial

### Ascenso o descenso capilar

Los principios en los que se basan estas medidas se han desarrollado con mucha precisión (más allá de la Ec. 10.30) y por el hecho experimental que implica controlar las distintas variables que intervienen en los fenómenos de capilaridad. Las medidas permiten que los resultados se expresen con una precisión inferior a  $\pm 0,01$  dinas/cm.

En medidas exactas, es conveniente trabajar con líquidos que mojen la superficie para disminuir la incertidumbre en el conocimiento del ángulo de contacto, razón por la cual los capilares se construyen de vidrio y al ser transparentes, permiten observar la superficie. Se requiere que las paredes estén perfectamente limpias y que el radio del capilar sea uniforme. Además deben construirse de tal manera que las desviaciones del menisco de la forma esférica sean mínimas. El capilar, durante las medidas, debe estar perfectamente vertical. Es conveniente que el ángulo de contacto  $\theta = 0$ , de manera que sea válida la Ec. 10.30.

El empleo de dos capilares de diferentes radios permite observar distintos ascensos, facilitando el análisis y disminuyendo el error. Aplicando la Ec. 10.30 a ambos capilares que deben estar sumergidos en el mismo líquido, y evaluando la diferencia de alturas, se obtiene

$$h_2 - h_1 = \frac{2\gamma}{\delta_L g} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \Rightarrow \gamma = \frac{1}{2} (h_2 - h_1) \delta_L g \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \quad \text{Ec. 10.31}$$

La diferencia de altura puede medirse con mayor precisión empleando, por ejemplo, un catetómetro. No es aconsejable usar líquidos alcalinos o agentes tensioactivos.

### Método de la presión de burbuja máxima

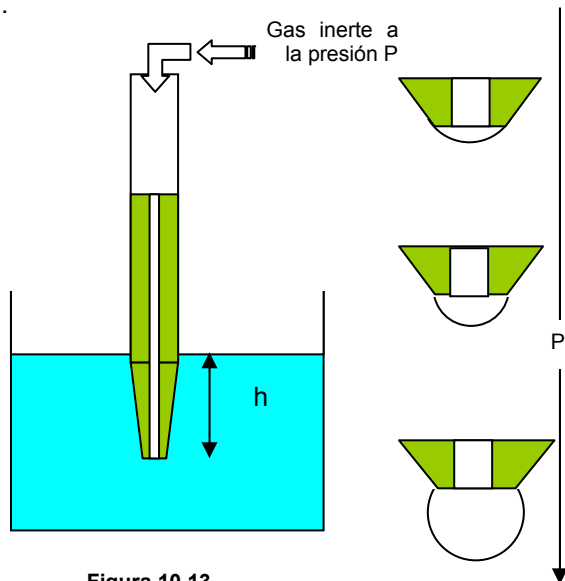


Figura 10.13

El método consiste en inyectar lentamente un gas inerte a la presión  $P$  en el interior de un capilar de radio  $r$  que se encuentra sumergido en un líquido cuya tensión superficial desea medirse. El comportamiento del sistema se esquematiza en la Figura 10.13.

A medida que el gas fluye, se genera una superficie en el extremo del capilar, cuyo *radio de curvatura disminuye* hasta que alcanza el valor mínimo que debe coincidir con el radio del capilar. Cuando ello ocurre, la burbuja se desprende. La presión a la que se observa este proceso es máxima ( $P_{m\acute{a}x}$ ).

La diferencia de presión a través de la curvatura

$$\Delta P_{m\acute{a}x} = \rho \cdot g \cdot h + 2\gamma/r \quad \text{Ec. 10.32}$$

### Métodos de desprendimiento

Estos métodos se basan en la medida de la fuerza necesaria para desprender un sólido de una superficie, e incluyen los siguientes métodos: (a) estalagmétrico (b) desprendimiento de un anillo de radio  $R$  (c) desprendimiento de una placa de superficie  $S$  desde el líquido. En los siguientes párrafos se describen brevemente las bases de estos métodos.

#### a) Método estalagmétrico o peso de la gota

En este método se permite la descarga por acción de la gravedad de un líquido contenido en un capilar de radio  $r$ . En la Fig. 14 se esquematiza como el líquido que escurre modifica su superficie hasta que su radio de curvatura se vuelve mínimo e igual al del capilar y se desprende.

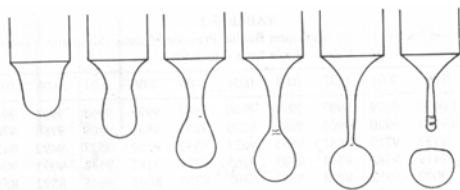


Figura 10.14

La secuencia de caída puede registrarse fotográficamente, y debe medirse la masa  $w$  de  $N$  gotas que se descargan desde el capilar. La fuerza que al momento del desprendimiento, es  $\gamma \cdot 2\pi r = w \cdot g$ , siendo  $g$  la aceleración de la gravedad.

Este método es aproximado y debe contrastarse contra mediciones basadas en el ascenso capilar. De aquí, que en la ecuación previa es necesario introducir un parámetro de ajuste  $\xi$  que depende de las dimensiones de la gota y de la naturaleza del líquido. Así

$$\gamma = \xi \frac{m \cdot g}{2\pi \cdot r}$$

Este tipo de técnica que involucra la creación de superficies, suele emplearse como una técnica dinámica para estudiar procesos de adsorción que tienen lugar en intervalos de segundos a minutos.

#### b) Balanza de torsión o método de Du Noüy

El método se basa en medir la fuerza necesaria para levantar un anillo desde la superficie de un líquido. Normalmente se emplea un anillo de platino o de platino-iridio, el cual se coloca sobre la superficie de un líquido o en la interfase entre dos líquidos. El anillo, a través de un brazo de palanca, está suspendido de una balanza de torsión, que permite medir la fuerza necesaria para separar el anillo de la superficie.

Para un sistema ideal, el valor de esta fuerza es  $F = 4 \pi R \gamma$ , donde  $R$  es el radio medio del anillo y  $\gamma$  la tensión superficial del líquido. El anillo tiene un radio interno  $R_i$  y el alambre un espesor  $a (=2r, \text{el radio del alambre})$ . Cuando se pretende levantar el anillo sobre la superficie libre del líquido, y el experimento se considera realizado en condiciones ideales, deberían crearse dos superficies libres cilíndricas,  $S_1$  y  $S_2$ , que tienen los valores,  $S_1 = 2 \pi (R_i + 2r) \Delta h$  y  $S_2 = 2 \pi R_i \Delta h$ , siendo  $\Delta h = \text{desplazamiento vertical}$ . Introduciendo el radio medio del anillo  $R = R_i + r$ . Luego debe verificarse que  $S_1 + S_2 = 4 \pi R \Delta h$ . El trabajo correspondiente para desprender el anillo de la superficie está dado por  $W = F \cdot \Delta h = 4 \pi R \Delta h \gamma$ . En la Fig. 10.15 se esquematiza la situación esperable para un experimento en condiciones ideales.

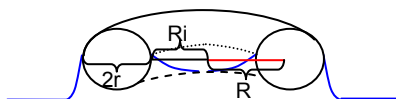


**Figura 10.15:** Superficies cilíndricas generadas por el anillo en condiciones ideales. En este proceso se generan dos superficies, cada una de las cuales tiene un área de  $2 \pi R \Delta h$

La ley de torsión establece que existe una relación lineal entre el ángulo de torsión  $\Phi$  y la fuerza que determina el grado de torsión del alambre que se emplea en la balanza. La fuerza aplicada viene dada por el peso de la columna de líquido en el momento en que se produce cuando se produce el desprendimiento del anillo,  $F = m g$ , siendo  $g$  la aceleración de la gravedad.

La proporcionalidad entre  $F$  y  $\Phi$ , se reduce a  $F = C \cdot \Phi \cdot g$ , siendo  $C$  una constante característica del equipo de trabajo. El máximo valor del ángulo de torsión,  $\Phi_{\text{máx}}$ , permite evaluar  $F_{\text{máx}}$  y de aquí la tensión superficial experimental.

**Correcciones:** La ecuación  $F = 4 \pi R \gamma$  no se puede aplicar directamente con el solo conocimiento de  $R$ , ya que hay desviaciones de las condiciones de la idealidad esquematizado en la Fig. 10.15. Dado que el anillo es de dimensiones commensurables y la fuerza necesaria para separarlo de la superficie está dada por  $F = 2 \pi (R_i + (R_i + 2r)) \cdot \gamma$ , donde  $R_i$  es el radio desde el centro del anillo hasta la superficie interior y  $r$  es el radio del alambre (Fig. 10.16).



**Figura 10.16**

La forma no cilíndrica del elemento de volumen que se levanta introduce el error en la medida de  $\gamma$ . Llamando  $\gamma'$  a la magnitud que se mide en estas condiciones, se tiene

$$F_{\text{máx}} = 4 \pi R \gamma' = C \cdot \Phi_{\text{máx}} g.$$

Luego,

$$\gamma' = C \Phi_{\text{máx}} g / 4 \pi \cdot R$$

Los valores de  $\gamma'$  difieren de manera significativa de aquellos los medidos empleando el ascenso capilar.

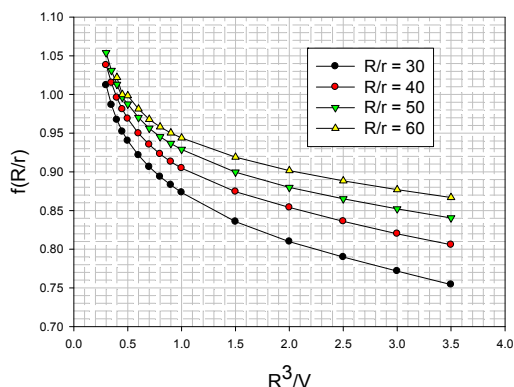
W. Harkins y H. Jordan (*J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52 (5), pp 1751–1772) estudiaron sistemáticamente las fuentes de error en esta técnica, y comprobaron la influencia del tamaño y la forma de las superficies dentro y fuera del líquido. Se ha verificado que  $R$  determina principalmente, el tamaño de la superficie, mientras que la forma de la superficie depende de  $\gamma$ , la densidad del líquido, el radio  $R$  y el espesor del alambre ( $a$ ). En función de la dependencia señalada, la forma de la superficie puede ser descrita por una función  $S$ , a la cual se le imponen restricciones sobre el número de variables a tener en cuenta para simplificar el tratamiento matemático. La función  $S$  queda determinada por:

- 1) La relación de  $R^3/V$ , donde  $V$  es el volumen de líquido arrastrado por el anillo.
- 2) La relación  $R/r$  o  $R/a$ .
- 3) La relación  $h^3/V$ , donde  $h$  es la altura de la columna líquida (Fig. 3).

Implícitamente,  $S = f(R^3/V, R/r, h^3/V)$ . Luego,  $\gamma = \gamma' \cdot S$ .

Como el volumen de líquido arrastrado por el alambre se hace máximo para una forma definida, el valor de  $h^3/V$  queda determinado por los valores de  $R^3/V$  y  $R/r$ , de modo que  $S$  se reduce a una función de dos variables,  $f(R^3/V, R/r)$ :  $\gamma = \gamma' \cdot f(R^3/V, R/r)$

Con estas correcciones el método es bastante preciso y sencillo para realizar este tipo de mediciones.



Como el volumen de líquido arrastrado por el alambre se hace máximo para una forma definida, el valor de  $h^3/V$  queda determinado por los valores de  $R^3/V$  y  $R/r$ , de modo que  $S$  se reduce a una función de dos variables,  $f(R^3/V, R/r)$ .

Los valores de  $f(R^3/V, R/r)$  están en listados en tablas de doble entrada en función de  $R^3/V$  y  $R/r$ , y la  $f(R^3/V, R/r)$  debe ser calculados a partir de los datos experimentales disponibles.

También,  $f(R^3/V, R/r)$  se presentan en forma de gráficos como el que se muestra en la Figura 10.17.

## Desprendimiento de placas desde la superficie de un líquido

El diseño del experimento es sencillo. Un portaobjeto para microscopio o una placa de vidrio delgada (debe mojarse la superficie) o una hoja de platino, se coloca sobre la superficie de un líquido, de manera tal que soporte el menisco cuyo peso se mide por esta técnica. Si  $\ell$  es el perímetro de la placa, y  $P_0$  es el peso de la misma, la fuerza  $F$  necesaria para desprenderla de la superficies es  $F = P_0 + \gamma \cdot \ell$ . El equipo funciona con el mismo principio que la balanza de torsión y no se requiere de las correcciones propias del otro método. La precisión de la tensión evaluada de esta manera es del orden de 0,1%.

## Tensión superficial de soluciones. Exceso Superficial. Isotherma de adsorción de Gibbs

La tensión superficial de soluciones homogéneas, a temperatura y presión constante, es función de la concentración de los componentes. Además, como se planteó con anterioridad, en sistemas de dos líquidos inmiscibles, la tensión interfacial depende de los tipos de interacciones intermoleculares entre las fases involucradas.

W. Gibbs dedujo una expresión que describe la variación de la tensión superficial con la composición.

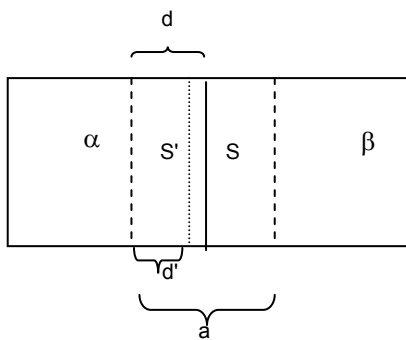


Figura 10.18

En la Figura 10.18 se esquematiza la estructura de la interfase de espesor  $a$  entre las dos regiones  $\alpha$  y  $\beta$ . La concentración por unidad de superficie de una especie  $C_i$  varía en esta región interfacial. Sean  $C_i^\alpha$  y  $C_i^\beta$  las *concentraciones por unidad de superficie* de esta especie en cada fase. Si  $x$  es la distancia desde un plano imaginario que limita la región  $\alpha$  con la interfase, entonces, en ausencia de efectos adicionales  $C_i(d) = d \cdot C_i^\alpha + (a-d) \cdot C_i^\beta$ . Sin embargo, si en la interfase existe acumulación (exceso) o deficiencia en la concentración por unidad de superficie ( $\Gamma_i^\sigma$ ), entonces

$$C_i(d) = d \cdot C_i^\alpha + (a-d) \cdot C_i^\beta + \Gamma_i^\sigma \quad \text{Ec. 10.33}$$

Para el caso de considerar la fase  $\beta$  como fase gaseosa, la concentración de la especie en esta fase puede despreciarse, y la ecuación 41 se reduce a

$$C_i(d) = d \cdot C_i^\alpha + \Gamma_i^\sigma \quad \text{Ec. 10.34}$$

En esta ecuación, no se pierde generalidad si se elimina el supraíndice  $\alpha$ . Si se plantea otra elección a la distancia  $d'$ , correspondiente a la superficie unitaria  $S'$ , debe verificarse que

$$d' \cdot C_i + \Gamma_i^{\sigma'} = d \cdot C_i + \Gamma_i^\sigma \Rightarrow \frac{\Gamma_i^{\sigma'} - \Gamma_i^\sigma}{C_i} = d' - d$$

Como la diferencia  $d-d'$  es independiente del tipo de compuesto, debe satisfacerse que para una sustancia  $j$ -ésima presente en ese sistema,

$$\frac{\Gamma_i^{\sigma'} - \Gamma_i^\sigma}{C_i} = d' - d = \frac{\Gamma_j^{\sigma'} - \Gamma_j^\sigma}{C_j} \quad \text{Ec. 10.35}$$

Reordenando la Ec. 10.35, se obtiene

$$C_j \Gamma_i^{\sigma'} - C_i \Gamma_j^{\sigma'} = C_j \Gamma_i^\sigma - C_i \Gamma_j^\sigma \quad \text{Ec. 10.36}$$

Esta diferencia es siempre constante. La Ecuación 10.36 se puede escribir en términos de la fracción molar  $x$ ,

$$x_j \Gamma_i^{\sigma'} - x_i \Gamma_j^{\sigma'} = x_j \Gamma_i^\sigma - x_i \Gamma_j^\sigma$$

Considerando el carácter arbitrario en la elección de las superficies  $S$  y  $S'$  que se observan en la Fig. 10.18, para que la ecuación 44 o 45 sean válidos, estas diferencias deben ser constantes e independiente de cuál es la superficie elegida.

El exceso superficial será positivo si el componente está en una concentración superficial mayor que la que le correspondería si este efecto no existiese. Esta magnitud también puede ser negativa.

Si en la región considerada existe un cambio reversible, entonces el cambio de energía dU se expresará como:

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta + dU^\sigma \quad \text{Ec. 10.37}$$

En cada región debe cumplirse que  $dU^r = T \cdot dS^r + \sum_k \mu_k^r dn_k^r - p dV^r$  con  $r = \alpha, \beta$   
Para la interfase,

$$dU^\sigma = T \cdot dS^\sigma + \sum_k \mu_k^\sigma dn_k^\sigma + \gamma \cdot dA \quad \text{Ec. 10.38}$$

El incremento total de energía interna en cada fase debe hallarse sumando sobre todas las fases,

$$dU = T \cdot \sum_r dS^r + \sum_k \sum_r \mu_k^r dn_k^r - p \sum_r dV^r + \gamma \cdot dA \quad \text{Ec. 10.39}$$

Si la Ec.10.38 se integra manteniendo la relación  $n_1^\sigma : n_2^\sigma : n_3^\sigma : n_4^\sigma : n_k^\sigma = cte$  entre 0 y  $n_k^\sigma$  a T y A también constantes, se obtiene

$$U^\sigma = T \cdot S^\sigma + \sum_k \mu_k^\sigma \cdot n_k^\sigma + \gamma \cdot A$$

Si se diferencia esta expresión término a término se obtiene

$$dU^\sigma = T \cdot dS^\sigma + \sum_k \mu_k^\sigma \cdot dn_k^\sigma + \gamma \cdot dA + S^\sigma \cdot dT + \sum_k n_k^\sigma \cdot d\mu_k^\sigma + A \cdot d\gamma \quad \text{Ec. 10.40}$$

Las Ecuaciones 10.38 y 10.40 deben coincidir, y para que esto sea cierto, se debe cumplir que

$$S^\sigma \cdot dT + \sum_k n_k^\sigma \cdot d\mu_k^\sigma + A \cdot d\gamma = 0 \quad \text{Ec. 10.41}$$

Reordenando

$$-d\gamma = \frac{S^\sigma}{A} \cdot dT + \sum_k \frac{n_k^\sigma}{A} \cdot d\mu_k^\sigma \quad \text{Ec. 10.42}$$

A temperatura constante,

$$-d\gamma = \sum_k \frac{n_k^\sigma}{A} \cdot d\mu_k^\sigma = \sum_k \Gamma_k^\sigma \cdot d\mu_k^\sigma$$

En esta ecuación, se introduce el exceso superficial  $\Gamma_k^\sigma = \frac{n_k^\sigma}{A}$  de la especie k-ésima en la región interfacial. Luego, para un sistema de dos componentes,

$$-d\gamma = \Gamma_1^\sigma \cdot d\mu_1^\sigma + \Gamma_2^\sigma \cdot d\mu_2^\sigma \quad \text{Ec. 10.43}$$

Como los excesos superficiales se evalúan a partir de una imposición arbitraria sobre la superficie que divide ambas regiones, puede plantearse el problema considerando que el número de moléculas por unidad de superficie del componente 1 (solvente por la convención estándar) a través de la superficie se compensa, tal como se esquematiza en la Fig. 10.19. Esta condición es equivalente a decir que el exceso superficial del componente 1 es nulo y que la del segundo componente se define relativo al primero. Esta consideración permite simplificar la Ecuación 10.43, de manera que el exceso superficial de la especie 2 respecto del componente 1, se puede escribir como se indica en la Ecuación 10.44,

$$\Gamma_2^1 = - \left( \frac{d\gamma}{d\mu_2} \right)_{T,p,A,n_1} \quad \text{Ec. 10.44}$$

Esta ecuación expresa que si la distribución de moléculas de la especie 2 en la interfase solución/vapor va acompañado con un aumento en su concentración superficial  $\Gamma_2^1 > 0$ , entonces la tensión superficial de la solución debe ser menor que la del líquido 1 frente al aumento de la concentración del componente 2. La situación contraria se presenta si  $\Gamma_2^1 < 0$ . La Ecuación 10.44 requiere que el número de moléculas por unidad de volumen del solvente en la solución sea el mismo que su número por unidad de superficie.

La condición  $\Gamma_1^1 = 0$ , exige que la superficie interfacial límite se trace de manera que la cantidad de moléculas del componente 1 a su izquierda sea igual que las que se encontrarían a la derecha de ese plano. En la Fig. 10.19 se esquematiza planteando que el área en defecto a la izquierda (A1) se igual al área en exceso a la derecha (A2) a través de la superficie interfacial límite, es decir, que existen un exceso y defecto simultáneo de moléculas del solvente. En cambio, si al realizar una comparación similar para el componente 2 respecto del plano trazado con la condición previamente indicada, el área a la izquierda (B1) es menor que el área (B2) calculada en relación al perfil de concentración de este componente, entonces debe existir

un incremento de moléculas del componente 2 en la interfase y  $\Gamma_2^1 > 0$ . En este caso, la tensión superficial de la solución debe ser menor que la del solvente puro.

En caso que  $B_1 > B_2$ , resulta  $\Gamma_2^1 > 0$ , y la tensión superficial aumenta con la concentración del soluto respecto al valor de esta propiedad para el solvente puro. Sin pretender dar un regla general, la primera situación se observa en soluciones de compuestos orgánicos en agua, mientras que el segundo tipo de comportamiento en soluciones de sales.

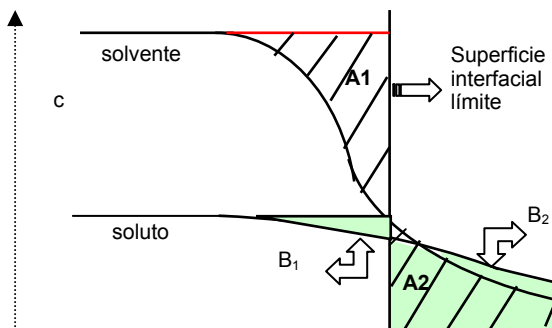


Figura 10.19

Como  $d\mu_k = RT \cdot d \ln a_k$ , siendo  $a_k$  la actividad de la especie en cuestión, la Ecuación 10.44 puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\Gamma_2^1 = - (1/RT) (\partial \gamma / \partial \ln a_2)_{T,P,A,n_1} \quad \text{Ec. 10.45}$$

Esta expresión se conoce como la *isoterma de adsorción de Gibbs*.

La Ecuación 10.45 describe el exceso superficial del componente 2 en la unidad de área con respecto al número de moles presentes en el seno de la solución

## Determinación del exceso superficial

### Trazadores radioactivos

Es un método aplicado para este tipo de estudio. En las moléculas de soluto se sustituye un núcleo normal por otro que emite radiación beta (electrones). Este tipo de emisión es débil y de baja penetración, de manera que si el detector se coloca muy cerca de la superficie, las lecturas reflejan la concentración de este tipo de moléculas en el entorno de dicha interfase (espesores del orden o menores que 0,06 mm). Las moléculas de soluto en el seno de la solución no contribuyen. Los isótopos más empleados en moléculas orgánicas consiste en emplear  $^{14}\text{C}$  en lugar de  $^{12}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$  en lugar de  $^1\text{H}$ , etc.

### Elipsometría

Esta es una de las técnicas que se emplean en estudios de superficies. El principio de funcionamiento es básicamente el siguiente. Un haz de luz monocromática se hace pasar a través de un compensador antes de ser dirigida hacia la superficie a estudiar. La radiación reflejada está polarizada elípticamente y se mide mediante un analizador de luz polarizada. Aplicada a la evaluación del exceso superficial, permite calcular el espesor de un film donde se produce adsorción. A partir del conocimiento del espesor  $a$  y del volumen molecular, el exceso superficial es simplemente  $\Gamma = a/v_{\text{molec}}$ . El volumen molecular puede estimarse a partir de modelos moleculares o del conocimiento de la densidad del líquido.

### Rayos X

Permite evaluar la estructura correspondiente a la interfase líquido-vapor.

### Tensión superficial

El exceso superficial permite estimar la sección transversal de las moléculas adsorbidas.

Si  $N_e$  es el número de moléculas en exceso,  $N_t$  es el número total de moléculas en la superficie y  $N$  es el correspondiente número de moléculas que deberían hallarse distribuidas estadísticamente en la superficie si no existiesen los factores que determinan la adsorción, entonces

$$\Gamma = N_e/A = (N_t - N)/A \quad \text{con } A = \text{área de la superficie}$$

Si se admite que la superficie está cubierta completamente por las moléculas de diámetros  $\sigma$  del soluto y sección transversal  $\pi\sigma^2$ , entonces en el límite de la saturación y la formación de dos fases líquidas parcialmente miscibles,  $A = N_t \cdot \pi\sigma^2$ . De aquí, la inversa  $1/\Gamma$  permite estimar el área transversal de la molécula de soluto adsorbida.

En la Tabla 10.6 se listan valores experimentales reportados en la literatura de tensión superficial de soluciones acuosas de n-butanol en agua.

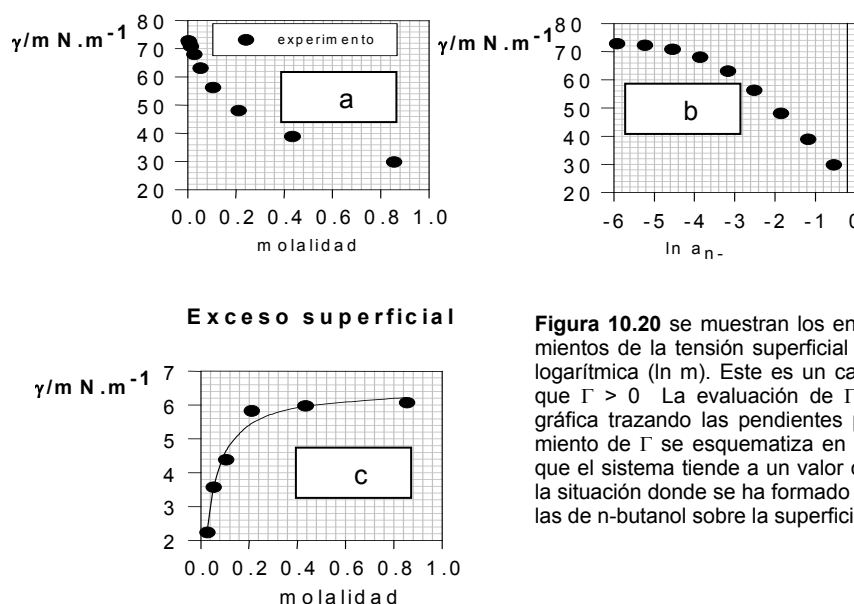


**Tabla 10.6:** Tensión superficial de soluciones de n-butanol en agua a 25°C y 1 atm.

molalidad (m)	actividad (a2)	$\gamma/mN.m^{-1}$	molalidad (m)	actividad (a2)	$\gamma/mN.m^{-1}$
0,00329	0,00328	72,80	0,1050	0,09892	56,31
0,00658	0,00654	72,26	0,2110	0,19277	48,08
0,01320	0,01304	70,80	0,4330	0,37961	38,87
0,0264	0,02581	68,00	0,8540	0,71189	29,87
0,0536	0,05184	63,14			

La concentración de saturación es la correspondiente a  $m = 0,8540$  moles/kg de agua. En Fig. 10.20 se muestran los comportamientos gráficos de la tensión superficial como función de la molalidad (a) del log de la actividad (b) y el exceso superficial (c). De la Fig. 10.20c puede evaluarse el exceso superficial a la concentración de saturación.

A partir de este tipo de comportamiento puede evaluarse el exceso superficial,  $\Gamma \approx 6,3 \times 10^{-6} \text{ moles} \times m^{-2}$ . Luego, el área transversal resulta,  $\pi \sigma^2 = 26,3 \text{ \AA}$ .



**Figura 10.20** se muestran los en forma gráfica los comportamientos de la tensión superficial con la molalidad y en forma logarítmica ( $\ln m$ ). Este es un caso típico de adsorción en la que  $\Gamma > 0$ . La evaluación de  $\Gamma$  puede realizarse en forma gráfica trazando las pendientes punto a punto. El comportamiento de  $\Gamma$  se esquematiza en la figura 10.20c. Se observa que el sistema tiende a un valor constante que corresponde a la situación donde se ha formado una "monocapa" de moléculas de n-butanol sobre la superficie

### Películas superficiales insolubles

La disolución de una sustancia en un líquido, como el analizado en el ejemplo previo, puede dar lugar a la adsorción en la interfase líquido-vapor y conducir a la formación de una película superficial. En este proceso, las moléculas de esta sustancia podrán encontrarse tanto en el seno de la fase líquida como en la interfase, pero en este caso, si existe adsorción, la concentración será mayor que la correspondiente en el seno de la solución.

La isoterma de adsorción de Gibbs (Ecuación 10.45) y el ejemplo que se discutió previamente, indica que el soluto puede acumularse en tal extensión que llegue a formar una monocapa.

En el caso de ácidos orgánicos alifáticos, el exceso superficial experimental puede expresarse con ecuaciones empíricas del tipo

$$\Gamma / \text{moles} \cdot \text{cm}^{-2} = \frac{a_1 \cdot a_2 \cdot c}{(1 + a_2 \cdot c) \cdot RT} \quad \text{Ec. 10.46}$$

Los valores experimentales para algunos tipos de ácidos alifáticos se listan en la Tabla 10.16,

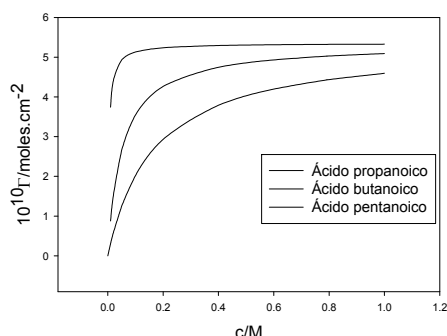
**Tabla 10.16:** Valores de  $a_1$  y  $a_2$  para algunos ácidos alifáticos simples a 18°C.

sustancia	$a_1/\text{dinas.cm}^{-1}$	$a_2/\text{L.mol}^{-1}$
ácido propiónico	12,94	6,07
ácido butírico	12,94	19,64
ácido caproico	12,94	232,7

La Ecuación 10.46, muestra que  $\Gamma$  debe crecer hasta que se vuelve constante, de manera similar a la que se muestra en la Fig. 10.20c. Por lo tanto, la formación de la monocapa se alcanza cuando  $c \rightarrow \infty$ . En ese límite,  $\Gamma_{\text{máx}} = a_1/RT$ . Para el caso del ácido propiónico  $\Gamma_{\text{máx}} = 5,35 \times 10^{-10} \text{ moles.cm}^{-2}$ . Admitiendo

que el valor de  $\Gamma_{\text{máx}}$  es aproximadamente igual al número total de moléculas  $N_t$  en la unidad de área,  $N_t \approx N_0 \times \Gamma_{\text{máx}} = 3,22 \cdot 10^{14}$  moléculas/cm<sup>2</sup>. Luego,  $\pi \cdot \sigma^2 = 1 / N_0 \times \Gamma_{\text{máx}} = 31,0 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> = 31,0 Å. La Ecuación 10.46 fue propuesta por B. Szyszkowski en 1908 (Z.physik.Chem. 1908, 64, 385)

El comportamiento del exceso superficial en estos sistemas se muestra en la Fig. 10.21.



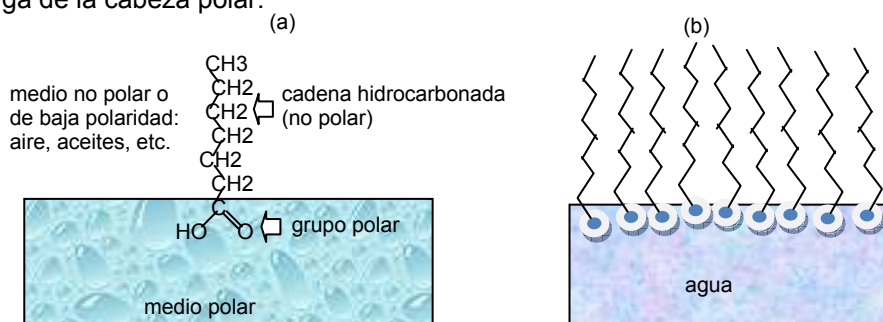
**Figura 10.21:** Comportamiento del exceso superficial como función del número de átomo de carbono en los respectivos ácidos, propanoico (C<sub>3</sub>), butanoico (C<sub>4</sub>) y pentanoico (C<sub>5</sub>). Se observa que cuanto mayor es este número menor es la concentración que se requiere para alcanzar la condición de saturación y de formación de la monocapa. El exceso se expresa en moles.cm<sup>-2</sup> y la concentración en unidades de molaridad.

El área transversal por molécula en todos los casos es similar o del mismo orden de magnitud, sugiriendo que las moléculas orientan la parte polar (grupo carboxilo hacia el interior de la fase acuosa, mientras que la cadena alifática (no polar) hacia la fase vapor. Este comportamiento es compatible con un empaquetamiento compacto de moléculas perpendicularmente acomodadas en la superficie”.

### Surfactantes

Los surfactantes constituyen un conjunto muy importante de sustancias tensioactivas que juegan un papel muy importante desde puntos de vistas que abarcan desde la tecnología hasta la biología. Estos compuestos poseen en su estructura un grupo polar (hidrófilico) y el resto de su molécula presentar carácter hidrofóbico. Esta naturaleza anfifílica es responsable de los comportamientos de asociación que presentan en solución las miscelas, o asociadas con la formación de vacuolas y de estructuras de bicapas. Este carácter anfifílico, determina su acumulación en la interfase agua-aire o agua-aceite. Normalmente la porción hidrofóbica es un resto o cadena hidrocarbonada o fluorocarbonada, mientras que la porción polar consiste de grupos hidrofílicos como -OH, -COOH, -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, -PO<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> etc.). En la Figura 10.22 se esquematizan los componentes polares y no polares típicos de un ácido graso y la disposición de los mismos en la interfase.

Es posible que se genere un número muy variable de estructuras autoorganizadas, las que dependen fuertemente de las propiedades fisicoquímicas de los grupos hidrofóbicos e hidrofílicos, tamaño y forma del resto hidrocarbonato, y en el caso de la porción hidrofílica, y además de los factores ya mencionados, depende de la carga de la cabeza polar.



**Figura 10.22** (a) Distribución esquemática de una molécula de surfactante entre un medio polar y otro de baja polaridad o no polar (b) película de surfactante saturando la interfase agua-aire para formar una monocapa.

En muchos casos, estos compuestos son insolubles en agua (o parcialmente solubles como los que se discutieron para el caso de n-butanol y ácidos alifáticos en la sección precedente) y tienden a formar monocapas, también conocidos como películas o films de Langmuir. La distribución de estas moléculas en la interfase depende de la naturaleza del surfactante.

Un esquema estándar se muestra en la Figura 10.22b. Si una solución no acuosa de un surfactante insoluble en agua se deposita sobre la superficie de agua, el solvente orgánico se evapora y el compuesto se distribuye sobre la superficie de agua, y dependiendo del área disponible, formar una monocapa. Si la concentración superficial es baja, las interacciones entre las moléculas en la interfase son muy débiles y el sistema puede compararse a un gas bidimensional.

Si el área disponible se reduce, por ejemplo comprimiendo las moléculas en la interfase con una varilla que puede desplazarse sobre la superficie, de manera similar a la compresión de un gas con un pistón móvil, las interacciones repulsivas entre ellas se vuelven importante cuando las distancias promedio se aproximan a sus dimensiones o secciones transversales en la superficie. Este efecto conduce a la noción de presión superficial.

### Presión “bidimensional”

Comportamientos similares a los que se esquematizan en la Figura 10.22, pueden observarse en el estudio de surfactantes sobre agua. Así, iones de dodecilsulfato (DDS) sobre agua, presenta una sección transversal es de 52 Å<sup>2</sup> al formarse la monocapa. En estas condiciones, el exceso superficial  $\Gamma$  puede tratarse como una concentración en dos dimensiones.

La fuerza perpendicular por unidad de longitud en dos dimensiones puede considerarse equivalente a una presión bidimensional, por analogía con idea estándar de presión como fuerza perpendicular a la unidad de superficie definida para sistemas en tres dimensiones.

Esta presión bidimensional se expresa con la letra  $\Pi$  y tiene unidades de N.m<sup>-1</sup> o dinas.cm<sup>-1</sup>. Cuando una sustancia se disuelve en un solvente, y la tensión superficial en la interfase líquido-vapor, cambia de  $\gamma_0$  (solvente puro) a  $\gamma$  (en la solución). La presión bidimensional se define como

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad \text{Ec. 10.47}$$

Esta presión puede medirse en forma directa. El principio de la medida de esta propiedad puede describirse con la ayuda de la Figura 23.

Una solución se separa del solvente puro por una membrana de goma muy delgada montada sobre una barrera flotante móvil. Las fuerzas que actúan sobre cada lado de la membrana no son idénticas, generando una fuerza neta que tiende a desplazarla. Midiendo la fuerza requerida para impedir su desplazamiento coincide con la diferencia definida por la Ecuación 10.47

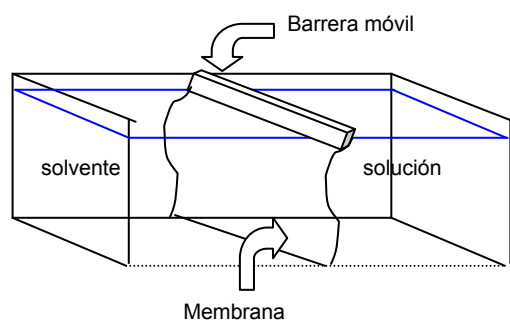


Figura 10.23

### Medida de la presión y área superficial Balanza de Langmuir

Considere un sistema similar al esquematizado en la Figura 10.24. Si entre el flotante y la barrera se descarga una gota de la sustancia insoluble en agua, disuelto en benceno, por ejemplo, y se deja evaporar este solvente, la sustancia queda dispersa sobre la superficie de agua. El flotante está sólidamente conectado a la estructura, y si sobre el se ejerce una fuerza lateral  $F$ , esta puede medirse un alambre de torsión



Figura 10.24: Esquema básico de una balanza de Langmuir.

Desplazando la barrera hacia el flotante, se modifica la superficie ocupada por el film. Al principio, la fuerza ejercida sobre el flotante es despreciable, pero a medida que se avanza en el proceso de reducción del área, la fuerza se incrementa, hasta que se alcanza un área crítica, a partir de la cual, la fuerza que se

ejerce crece en intensidad al intentar una disminución muy pequeña del área. El film se vuelve difícil de comprimir a partir de estas condiciones.

Como establece la Ecuación 10.45, la disminución de la tensión superficial de la solución (equivalente a un aumento del exceso superficial, como lo indican las Figuras 10.20 y 10.21), va asociada con un incremento de presión superficial  $\Pi$ .

### Isotermas presión superficial-área

En soluciones diluidas, la tensión superficial es aproximadamente una función lineal de la concentración  $c \approx m \approx a$  (actividad), esto es,  $\gamma = \gamma_0 - b \cdot c$ . La concentración  $c$  se expresa en unidades de molaridad (M, moles/L-1) A partir de la definición de presión superficial,  $\Pi = b \cdot c$

Bajo estas condiciones, la isoterma de adsorción de Gibbs puede escribirse como

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_{T,p,A,n_i} = b = \frac{\Gamma \cdot RT}{c} \Rightarrow \Pi = \Gamma \cdot RT \quad \text{Ec. 10.48}$$

El exceso superficial expresa el número de moléculas por unidad de superficie de la interfase que se halla en exceso respecto del número estadístico que le correspondería en caso de que no existiese adsorción. Por lo tanto, se puede escribir al formarse una monocapa como

$$N_0 \pi \cdot \sigma^2 = A = \frac{1}{\Gamma} \Rightarrow \Pi = \frac{1}{A} \cdot RT \Rightarrow \Pi \cdot A = RT \quad \text{Ec. 10.49}$$

Como el área en el que se encuentran distribuidas las moléculas no corresponde a 1 mol de partículas, sino a  $n$  moles en la superficie, la Ecuación 10.49 debería escribirse como

$$\Pi \cdot A_T = n \cdot RT \quad \text{con } A_T = \text{área total}$$

Esta expresión es, en dos dimensiones, análoga a la ley del gas ideal. Este comportamiento ha sido verificado experimentalmente en innumerables sistemas.

La Ecuación 10.49 se ha aplicado en films de proteínas que se acomodan sobre una superficie acuosa formando una monocapa. Para insulina en soluciones muy diluidas, se han publicado los siguientes resultados de  $\Pi$  en dinas/cm a 18°C como función de la concentración superficial expresada como mg/m<sup>2</sup>,

102c/mg.m-2	7	13	16	20	23	30	31	34
103.Π/dinas.cm-1	5	10	15	20	28	50	62	80

En estas condiciones el film de insulina sobre la superficie de agua puede tratarse como un "gas ideal" bidimensional, y en consecuencia aplicarse la Ecuación 10.49. Debe asegurarse que la concentración superficial sea suficientemente baja como para que las consideraciones que conducen a esa ecuación sean válidas. Si  $W$  es la masa del componente distribuido sobre la superficie y  $M$  es su masa molar, entonces el número de moles en la superficie se calcula de manera estándar,  $n=W/M$ , En consecuencia, la Ecuación 10.49 puede emplearse para evaluar la masa molar  $M$  de la proteína. Para ello, esta ecuación debe reescribirse de la siguiente manera,

$$\Pi \cdot A_T = \frac{W}{M} \cdot RT \quad \text{llamando } c = \frac{W}{A_T} \Rightarrow \frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M}$$

Donde  $c$  es la concentración superficial y su inversa la densidad en gramos por unidad de superficie.

De cumplirse esta Así, se evalúa

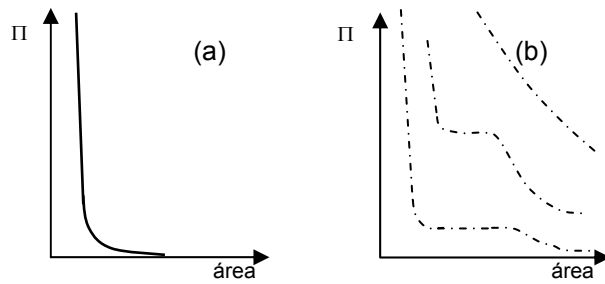
Esta relación permite evaluar el peso molecular del surfactante empleando una relación que es similar a la conocida para un gas ideal. Sin embargo, de manera similar a la observada en gases reales, existe una desviación de la idealidad debido a las fuerzas intermoleculares.

A bajas densidades, el producto  $PV$  en gases reales presenta un comportamiento aproximadamente lineal con  $P$ . De manera similar,  $\Pi \cdot A$  vs  $\Pi$  presenta un comportamiento que puede representarse como un desarrollo tipo virial del tipo  $\Pi \cdot A = RT + B \cdot \Pi$ .

El comportamiento de la presión superficial puede describirse con ecuaciones matemáticamente similares o análogas a las que se plantean en el caso de modelos de gases reales. Así puede introducirse el equivalente al covolumen pero en dos dimensiones, en cuyo caso, si  $A_0$  es el valor del área superficial no accesible al centro de otra molécula, es posible escribir

$$\Pi \cdot (A_T - A_0) = n \cdot RT$$

Los comportamientos a altas y bajas presiones superficiales se esquematizan en la Figura 10.25.



**Figura 10.25:** Comportamientos observados de la presión superficial vs el área superficial. Se puede observar las similitudes con la isoterma correspondientes a los sistemas gaseosos.

En general, la disminución de la superficie trae aparejado cambios que pueden representarse de la siguiente forma



**Figura 10.26:** Cambios asociados a la compresión de un film de un surfactante. Se observa que, a medida el área accesible se reduce, las moléculas se empaquetan haciéndose más difícil la compresión. Esto se observa en la Figura 10.25 (a). En algunos sistemas se pueden observar el equivalente a cambios de fase entre distintas estructuras de los surfactantes.

En el caso (a) de la Figura 10.26, las moléculas se encuentran distribuidas en la superficie y las interacciones (laterales) son muy bajas. En este régimen debería esperarse cierto cumplimiento de la ecuación 68. Al disminuir el área disponible (caso (c)), las moléculas comienzan a experimentar interacciones de carácter repulsivo y debe observarse un incremento en el ordenamiento relativo de las moléculas entre sí. En estas condiciones podría esperarse el comportamiento que describe la Ecuación 10.49. Cuando un cambio pequeño de superficie requiere va acompañado con un incremento considerable en la presión superficial, se alcanza una situación como la esquematizada para el caso (c), donde las moléculas se encuentran densamente empaquetadas. Esta situación es frecuente en fosfolípidos.

## Interfase sólido-gas

La adsorción de moléculas sobre una superficie es un requisito esencial para cualquier proceso que tenga lugar sobre la misma.

Aunque se ha mencionado en forma directa la importancia de la adsorción en las interfases líquido-gas o líquido-líquido, en ningún momento se planteó una definición concreta de este fenómeno.

La adsorción, que tiene lugar en la región interfacial va asociado con un incremento de la concentración de una determinada sustancia en dicha interfaz comparada con su concentración en el seno de cualquiera de las fases. En el caso de líquidos, se estudió como se afecta la tensión interfacial cuando se acumula en excesos una sustancia en una región, normalmente del espesor de unos pocos nanómetros.

De especial interés se constituye la interfase sólido-gas o sólido-líquido y su correlación con los fenómenos de catálisis por su importancia básica, tecnológica y biológica.

En el caso de un proceso catalítico o una reacción catalizada, se reconocen cinco etapas como esenciales para la descripción de los cambios que se observan. Las mismas son:

- 1.- Difusión de los reactivos a la superficie activa, donde tendrá lugar el proceso,
- 2.- Adsorción de uno o más sustancias reactivas en la superficie,
- 3.- Reacción en la superficie,
- 4.- Desorción de los productos de la superficie,
- 5.- Difusión de los productos hacia la superficie

Estas etapas ponen de relieve cuatro tipos de procesos básicos (a) adsorción (b) reacción en la interfase (c) desorción (d) difusión. Las etapas (a) y (c) están relacionadas, pero esto debe involucrar el estudio de los fenómenos de adsorción de cada sustancia por separada. La etapa (c) es muy importante pues, el efecto neto de la superficie es promover una reacción química con la menor restricción energética desde el punto de vista cinético y sin que ello implique la modificación de la posición del equilibrio. Esto no implica que en la cinética del proceso global no se combinen los distintos tipos de procesos para definir la etapa determinante de la reacción.

## Nomenclatura básica

Es conveniente definir una serie de vocablos básicos para una mayor precisión en el estudio de los fenómenos de superficie sólido-fase homogénea (líquido o gas).

- **Sustrato o adsorbente:** se emplea para describir la superficie del sólido donde tendrá lugar la adsorción y los procesos de interés en catálisis heterogénea.

- **Adsorbato:** se emplea para designar a la especie (molécula o átomo) que se adsorbe o es capaz de adsorberse sobre la superficie.

- **Adsorción:** es el proceso por el cual una molécula en el seno de una fase se adsorbe sobre una superficie con la cuál dicha fase está en contacto. Debe diferenciarse adsorción de absorción, ya que este tipo de proceso describe la transferencia desde una fase al seno de otra (sólida o líquida).

- **Grado de cubrimiento:** mide la extensión de la adsorción sobre una superficie. Se describe normalmente con la letra griega  $\theta$ , y toma valores entre  $0 < \theta < 1$ .

- **Exposición:** se define como el producto de la presión por el tiempo de exposición de fase gaseosa con la superficie. Una medida estándar es el Langmuir,  $L = 10^{-6}$  Torr s.

## Adsorción física (fisorción) y adsorción química (quimisorción)

Como se indica en el título de esta sección, hay dos modos de adsorción sobre una superficie. Las diferencia la intensidad y tipo de interacción de las moléculas o átomos con aquellos presentes en la superficie.

**Adsorción física o fisorción:** La interacción entre las moléculas del adsorbente y del adsorbato se originan en fuerzas de dispersión o de van der Waals. En este tipo de interacción no existe ningún tipo de enlace entre las moléculas que participan en el proceso o redistribución de la carga electrónica entre el adsorbato y el adsorbente que conduzca a enlaces parciales. Las únicas redistribuciones de carga surgen de las polarizaciones instantáneas entre ambos grupos de especies..

**Adsorción química o quimisorción:** Este proceso va acompañado con la formación de enlaces químicos como consecuencia de la redistribución de cargas entre el adsorbato y el adsorbente. Estos enlaces cubren desde aquellos de tipo covalente hasta los iónicos.

### Características distintivas entre ambos tipos de adsorción gas-sólido:

La comparación entre ambos tipos de adsorción se resumen en la Tabla 10.17.

**Tabla 10.17:** Comparación entre fisi- y quimisorción

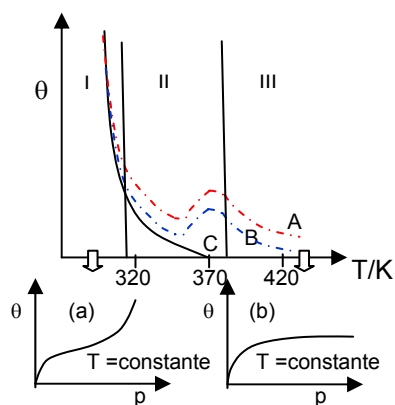
	Fisorción	Quimisorción
Temperatura: condiciones de temperatura donde se observa la adsorción	En las cercanías del punto de condensación del gas	En principio no existe restricción, pero una molécula dada puede absorberse en forma efectiva sobre un intervalo estrecho de temperaturas
Entalpías de adsorción y energías de activación asociada con la adsorción	Son bajas, del orden de las entalpías de condensación (5-40 kJ.mol <sup>-1</sup> ). Las polarizabilidades de las moléculas participantes son importantes.	Están relacionadas con la magnitud de la entalpía de formación de un enlace, normalmente en un intervalo entre 40 y 800 kJ/mol <sup>-1</sup> .
Especificidad cristalográfica (incluye variaciones de las caras cristalinas de un mismo cristal)	Prácticamente independiente de la distribución de los átomos sobre la superficie	Presenta una especificidad importante. Existen variaciones importantes entre planos cristalinos.
Especificidad adsorbente-adsorbato	baja	alta
Carácter de la adsorción	No implica disociación de las moléculas (carácter no disociativo). Reversible	Normalmente acompañada con disociación de la molécula. Puede ser irreversible.
Extensión de la adsorción	Formación de multicapas	Limitada a una monocapa
Cinética de la adsorción	Rápida, con baja energía de activación	Presenta alta variabilidad. A veces la adsorción puede ser un proceso activado

La quimisorción va acompañada de formación de enlaces químicos y el acceso a técnicas espectroscópicas es adecuado para el estudio de este tipo de adsorción. Entre las técnicas que pueden aplicarse figuran (a) Infrarrojo, que permite observar la frecuencia del enlace entre el sustrato y el adsorbato. La especi-

idad propia del enlace es la razón por la que se forma una monocapa en este tipo de adsorción. Asimismo, la quimisorción puede ser rápida o lenta, pudiendo observarse por encima o debajo de la temperatura crítica de la sustancia. Por ejemplo, el oxígeno se adsorbe intensamente sobre carbono, y si se calienta el sistema se obtiene una mezcla de CO y CO<sub>2</sub>. Asimismo, por ejemplo, la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre  $\gamma$ -alúmina puede presentar ambos tipos de adsorción.

En algunos sistemas puede ser posible observar el cambio de fisisorción a quimisorción como se esquematiza en la Figura 10.27, donde se representan cualitativamente el comportamiento de isobaras como función de la temperatura correspondiente a un proceso de hidrodesulfuración (HDS).

La curva A esquematiza la adsorción de tiofeno sobre un catalizador de Co/MoS<sub>2</sub> sobre un soporte de alúmina, la curva B describe la adsorción de tiofeno sobre alúmina y la curva C la adsorción de ciclohexano sobre alúmina en el intervalo de temperatura entre 20°C y 150 °C. En la región I, las isothermas muestran un comportamiento característico de una fisisorción, el cual queda representado por la isoterma de  $\theta$  en función de la temperatura en el esquema (a). En la región II, se observa que existe una transición entre los procesos de fisisorción y de quimisorción correspondiente a la región III. Las isothermas de adsorción en la región III muestran un comportamiento típico de la quimisorción.



**Figura 10.27** Transición entre los dos tipos de adsorción. Se esquematiza la extensión de la adsorción  $\theta$  como función de la temperatura. En la curva 1, se observa que la adsorción física disminuye con el aumento de la temperatura. La curva 2 representa el comportamiento del grado de cubrimiento con la temperatura tal como se describe en el texto. En el caso C, el fenómeno de adsorción que se observa se describe mediante una isoterma típica del fenómeno de fisisorción. Los casos A y B, por el contrario, se produce una transición de condiciones de fisisorción a quimisorción, observadas en la región II. En la zona III se pueden construir isothermas típicas de procesos de adsorción en monocapa. Ambos casos se indican como las situaciones (a) y (b) en este esquema.

Si en lugar de calentar desde la zona I a la III se invierte el proceso mediante enfriamiento, se pueden observar comportamientos similares pero el sistema presenta un fenómeno de histéresis, debido a que los cambios observados en la región II no se corresponden con condiciones de equilibrio.

### Criterio de de Boer. Tiempo de residencia sobre la superficie y adsorción

Considere una molécula que se aproxima a la superficie. Si la interacción entre esta y las moléculas/átomos del adsorbente es despreciable, el tiempo de interacción (que se indicará como  $\tau_0$ ) es del orden de un vibración molecular (0,1 a 1 ps, ps=picosegundo). Sin embargo, si la interacción es importante, este tiempo puede ser mayor a varios cientos de vibraciones moleculares y hasta ser superior millones veces esta escala de tiempo y aún superiores.

De manera similar al visto en líquidos, el tiempo de residencia  $\tau_R$  de una molécula, podría estimarse empleando un criterio de Frenkel. Así si  $\varepsilon$  es la energía de interacción, entonces, este tiempo puede expresarse como  $\tau_R = \tau_0 \cdot \exp(-\varepsilon/kT)$ . La inversa de esta magnitud  $1/\tau_R$  es la frecuencia de escape desde la superficie a la fase gaseosa. Entonces, si  $\tau_R > \tau_0$  puede hablarse de adsorción.

Si  $Z$  es el número de colisiones por unidad de área y de tiempo, entonces,  $\Gamma$  el exceso superficial podrá calcularse como

$$\Gamma = Z \cdot \tau_R = Z \cdot \tau_0 \cdot \exp(\varepsilon/kT) \quad \text{Ec. 10.50}$$

La ecuación 70, describe cuántas moléculas impactan y que fracción de ellas quedan retenidas en la superficie. La energía de interacción será el factor que determina el comportamiento definitivo del exceso superficial. En la Tabla 10.18 se muestra valores de  $\tau_R$  y del exceso superficial para distintos valores de energía.

**Tabla 10.18:** Estimación del tiempo de residencia y el exceso superficial a 25°C para distintos valores de energía de adsorción

$N_0 \cdot \varepsilon / \text{kcal.mol}^{-1}$	$\tau_R/\text{ps}$	$\Gamma/\text{mol.cm}^{-2}$	Observaciones
0,1	10-13	0	Región 1: Adsorción nula. Colisión prácticamente elástica.
1,5	10-12	0	Región 2 o de adsorción física.
3,5	4.10-11	10-12	
9,0	4.10-7	10-8	
20,0	100		Región 3 o de adsorción química
40,0	1017		

En la región 2, los valores del exceso superficial se incrementan a números observados en fenómenos de adsorción física ( $\Gamma \approx 10^{-10}$  moles.cm<sup>-2</sup>, mientras que en la región 3, correspondientes a energías de adsorción del orden de las observadas en quimisorción, el tiempo de residencia se incrementa considerablemente, y esto implica que la desorción se vuelve muy lenta. En este caso, la adsorción ocurre en monocapa, cuya descripción es posible a través de la isoterma de adsorción de Langmuir.

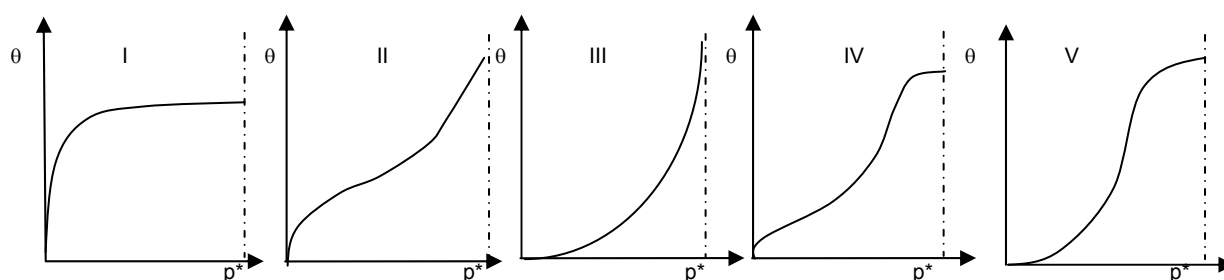
## Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción representa la fracción de superficie cubierta por el adsorbente a temperatura constante.

Se han descrito varias isotermas de adsorción que se pasarán a discutir por separado.

### Clasificación de Brunauer de las isotermas de adsorción

Brunauer sistematizó el comportamiento de las isotermas de adsorción en cinco grandes tipos, tal como se muestra en la Figura 10.28.



**Figura 10.28:** Tipos de isotermas según la clasificación de Brunauer. Se representa el grado de cubrimiento vs. la presión. En estos diagramas,  $p^*$  es la presión de vapor de la sustancia pura a la temperatura de trabajo.

La descripción de estas isotermas es la siguiente:

**Tipo I:** Este tipo de isotermas es característico de la adsorción en monocapa, descrita por la isoterma de adsorción de Langmuir. No se observan hasta la presión de vapor  $P_0$ .

**Tipo II:** Este es típico de una adsorción en multicapa, y la misma está descrita por la isoterma de adsorción de Brunauer-Emmett-Teller o isoterma BET.

**Tipo III:** Son raras, como en la adsorción de  $N_2$  sobre hielo. En general, la entalpía de adsorción es del orden o menor que la de condensación. Los tipos II y III se aproximan asintóticamente a  $P_0$ . Los tipos II y III se observan en muestras en polvo.

**Tipo IV:** Se observa en condensación capilar hasta saturación y luego adsorción superficial, como es el caso de benceno sobre gel de  $Fe_2O_3$ .

**Tipo V:** Adsorción con condensación capilar.

Los tipos de isotermas IV y V se observan en muestras porosas.

## Isoterma de adsorción de Langmuir

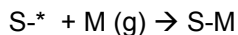
Esta isoterma fue desarrollada entre 1916 y 1917 por Irving Langmuir (1881-1957, Premio Nobel de Química en 1932).

La misma describe la dependencia del grado de cubrimiento de la superficie por el gas que se adsorbe como función de su presión en la fase gaseosa. Langmuir admitió que sobre la superficie del sólido existen sitios activos sobre los cuales puede ocurrir la adsorción.

El grado de cubrimiento es máximo cuando todos los sitios activos disponibles están ocupados por las moléculas del adsorbato, en estas condiciones se hablará de saturación y  $\theta$  alcanza su valor máximo, es decir  $\theta_{\text{máx}} = 1$ .

Para desarrollar la isoterma, tres hipótesis son muy importantes:

a.- la adsorción se realiza sobre los sitios activos, de manera que si  $S^*$  es este sitio, entonces



b.- en cada sitio se acomoda una única molécula



c.- la energía de adsorción es la misma en todos los sitios y es independiente del grado de cubrimiento, es decir, este valor no depende si en el entorno de un sitio dado existen otros ya cubiertos por moléculas del adsorbato.

Langmuir planteó que existe un equilibrio dinámico entre las moléculas del adsorbato en la fase gaseosa ejerciendo una presión P y las que se encuentran ocupando sitios activos. Así debe considerarse que las concentraciones de las especies relevantes para el análisis son las siguientes:

- La concentración de sitios ocupados [S-M] es proporcional a la superficie cubierta por las moléculas adsorbidas, siendo proporcional a  $\theta$ ,
- La concentración de sitios libres, [S-\*] es proporcional a  $(1-\theta)$
- La concentración de [M] en fase gaseosa es proporcional a P.

Si se alcanza el equilibrio, entonces la velocidad de adsorción y de desorción son iguales, y se encuentran caracterizadas por las constantes de velocidad  $k_a$  y  $k_d$ . Luego,

$$k_a p \cdot (1 - \theta) = k_d \theta \Rightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_a}{k_d} p \Rightarrow \theta = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad \text{Ec. 10.51}$$

Esta es conocida como la isoterma de adsorción de Langmuir, que describe la adsorción en monocapa. Por este motivo, se emplea en la descripción de la quimisorción, aunque se ha aplicado a la adsorción física.

La constante b juega el papel de una constante de equilibrio, y por lo tanto será función de la temperatura. Esta magnitud estará relacionada con la energía libre de Gibbs y el cambio de entalpía del proceso. Visto en términos del equilibrio químico, su posición depende de factores tales como:

- 1.- La estabilidad relativa de las especies adsorbida y en fase gaseosa,
- 2.- La temperatura del sistema en la interfase y en la fase gaseosa (que debe ser la misma),
- 3.- La presión del gas sobre la superficie

Los factores (2) y (3) tienen efectos opuestos sobre la concentración del adsorbato, de manera que el grado de cubrimiento debe crecer con la presión a temperatura constante y disminuir frente al aumento de temperatura.

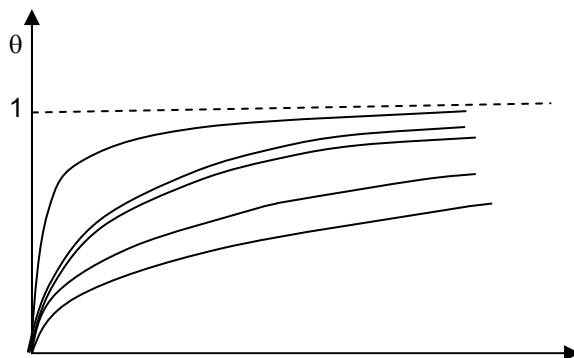
El grado de cubrimiento  $\theta$  puede expresarse sobre la base de la masa o del volumen de sustancia adsorbida V por unidad de masa w del adsorbato. Entonces,  $v = V/w = k \cdot \theta$ . Luego, cuando  $\theta = 1$ , V se convierte en el volumen por unidad de masa de la monocapa. Entonces, la Ecuación 10.51 se puede reescribir de esta forma:

$$v = \frac{V}{w} = k \cdot \theta = v_m \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad \text{Ec. 10.52}$$

Reordenando esta ecuación,

$$\frac{p}{v} = \frac{1}{v_m \cdot b} + \frac{p}{v_m} \quad \text{Ec. 10.53}$$

En la Figura 10.29 se observa un comportamiento típico que se describe con las Ecuaciones 10.52 o 10.53 a diferentes temperaturas.



**Fig. 10.29:** Comportamiento de las isotermas de adsorción con la temperatura

Debe observarse que a bajas presiones  $\theta \approx v_m b$ , mientras que a altas presiones  $\theta \rightarrow 1$

La extensión de la adsorción depende del comportamiento del parámetro b, cuyo valor se incrementa con el aumento de la interacción adsorbato-adsorbente y disminuye con el aumento de la temperatura, ya que el proceso de adsorción es exotérmico. El efecto de ambos factores se ve representado en la Figura 10.30.

El análisis de la Figura 10.29 muestra que para el mismo grado de cobertura, por ejemplo  $\theta_1$ , a aumentar la temperatura de T1 a T2, se requiere incrementar la presión de P1 a P2. Asimismo, a la misma presión, la saturación se alcanza cuanto más baja es la temperatura.

Este comportamiento de las isotermas permite determinar las entalpías de adsorción.

### Determinación del área de una superficie

La evaluación del área de un sólido requiere de la determinación del volumen de la monocapa. Así, por ejemplo, la siguiente información corresponde a la adsorción de amoníaco sobre carbón activado a 273 K. El volumen está reducido a condiciones normales de presión y temperatura.

P/torr	50	75	100	150	200	300	400	500
v/cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	71	96	110	132	145	164	174	184

El ajuste por regresión lineal de de P/v vs P, conduce a la siguiente dependencia experimental

$$\frac{P}{v} / \text{Torr} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} = 0,48 + 0,452 \times 10^{-2} P$$

Del cociente entre la pendiente y la ordenada se obtiene  $b = 0,00947$  Torr, valor que permite calcular el volumen de la monocapa, el cual es igual a 220 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Para estimar el área ocupada por una monocapa, debe conocerse el volumen molar del amoníaco a 0°C, que vale  $V_m = 26,58$  cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>. El área de una molécula puede estimarse como  $\pi \sigma^2 = (V_m/N_0)^{2/3} = 12,5$  Å<sup>2</sup>.

Luego, el área superficial es  $A = (vM/22400) \cdot 12,5 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot 6.023 \cdot 10^{23} = 740 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

### Determinación de las entalpías de adsorción

Las etapas requeridas para proceder a la evaluación de la entalpía de adsorción requiere de los siguientes pasos

Etapla 1: determinación de un cierto número de isotermas de adsorción a partir de las medidas de volumen de sustancia adsorbida como función de la presión en la fase gaseosa y a distintas temperaturas

Etapla 2: Medir pares de valores de P y T para el mismo grado de cubrimiento

Etapla 3: Asimilando a P como una constante de equilibrio heterogénea (a grado de cubrimiento constante). Luego,

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta = - \frac{\Delta_{ads} \bar{H}}{RT^2} \quad \text{Ec. 10.54}$$

### Ejemplos de aplicación

**Problema 10.1.-** A partir de la siguiente información correspondiente a la adsorción de CO sobre carbón activado, evaluar el volumen de la monocapa y el valor de b.

p/torr	100	200	300	400	500	600	700
V/cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	10,2	18,6	25,5	31,4	36,9	41,6	46,1

El volumen está corregido a condiciones normales de presión y temperatura. El análisis de regresión sobre estos datos conduce a la siguiente dependencia lineal entre P/V y P:

$$\frac{P}{v} / \text{Torr} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} = 9,0 + 9 \times 10^{-3} P \quad \text{luego} \quad v_m = 111 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \quad \text{y} \quad b = 1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$$

**Problema 10.2.-** A partir de la información que se detalla a continuación para CO sobre carbón activado, que corresponde a la presión requerida a distintas temperaturas para que el grado de cubrimiento sea de 10 cm<sup>3</sup>/g,

T/K	200	210	220	230	240	250
P/torr	30,0	37,1	45,2	54,0	63,5	73,9

Con esta información, aplicando la Ecuación 10.54 con la suposición de que la entalpía de adsorción no cambia con la temperatura, se debe verificar que

$$\ln P = C + \frac{\Delta_{ads} \bar{H}}{RT} \quad \text{Ec. 10.55}$$

Así, se puede evaluar la entalpía de adsorción. La regresión lineal, conduce a la expresión,

$$\ln P/Torr = 7.91 - 901.8 \frac{1}{T} \quad \text{con} \quad r^2 = 0.999992 \quad \text{y} \quad \Delta_{\text{ads}} \bar{H} = -7,49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Problema 10.3.-** La siguiente información corresponde a la adsorción de CS<sub>2</sub> sobre un adsorbente en polvo no especificado, en el que se ha medido la presión distintas temperaturas y para distintos volúmenes de sustancia adsorbida por gramo de muestra (estos valores están reducidos a 0°C y 1 atm).

V / ml.g-1	P/torr a 0°C				
	-10 °C	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C
6,7	0,41	0,8	1,5	2,65	4,52
13,6	1,38	2,50	4,53	7,7	12,70
21,4	2,98	5,42	9,38	15,7	25,30
30	5,47	9,80	16,60	27,15	42,83
50	19,06	32,48	52,96	83,1	127,0
68	53,97	88,50	139,60	211,2	312,2

Aplicando la Ecuación 10.55 se puede evaluar la entalpía de adsorción a distintos grados de cubrimiento. Los resultados obtenidos muestran que esta magnitud depende de  $\theta$ , por lo que no es aplicable la isoterma de Langmuir a este sistema. Los resultados obtenidos se listan en la siguiente tabla:

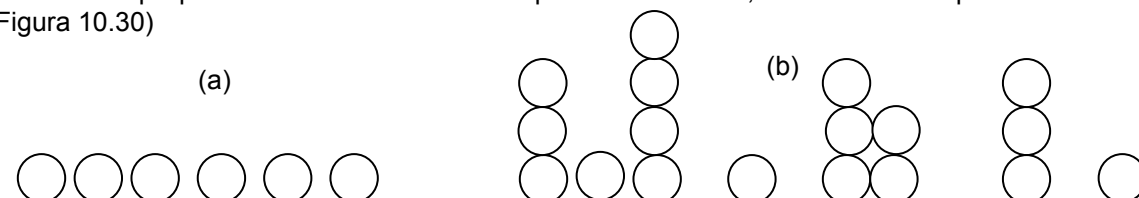
V/cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	6,7	13,6	21,4	30	50	68
- $\Delta_{\text{ads}}H/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	9,2	8,8	8,6	8,2	7,5	6,96

Los valores de las entalpía de adsorción sugieren un proceso de fisorción.

### Isoterma de adsorción de Brunauer-Emmett-Teller (isoterma BET)

La adsorción de gases en multicapas (isoterma del tipo II en la clasificación de Brunauer), puede ser descrita por la isoterma de adsorción de BET. Para desarrollar este modelo, se deben aceptar las siguientes hipótesis:

1.- sobre cada capa pueden acomodarse otras capas de adsorbato, tal como se esquematiza a continuación (Figura 10.30)



**Figura 10.30:** caso (a) esquematiza una adsorción en monocapa, caso (b) adsorción en multicapa (simplificación para desarrollar la isoterma BET).

2.- la isoterma de Langmuir puede aplicarse sobre cada capa

3.- la entalpía de adsorción de la primera capa es diferente del correspondiente a la de las capas siguientes, que se supone igual a la entalpía de condensación ( $-\Delta_{\text{mHv}}$ , entalpía de vaporización) del adsorbato líquido

4.- el equilibrio de vaporización – condensación se establece sólo entre las capas expuestas al gas.

Sean  $S_0, S_1, S_2, \dots, S_k$  el área de la superficie cubierta por 0, 1, 2, ...k.. cpas de moléculas adsorbidas.  $S_0$  en condiciones de equilibrio debe permanecer constante, ya que la velocidad de condensación sobre esa superficie debe ser igual a la de evaporación de la primera capa. La Figura 10.30 esquematiza esta distribución. el número de sitios descubierta o libre como se indica en la Figura 10.30b,

$$a_1 P \cdot S_0 = b_1 S_1 \cdot e^{-\frac{\Delta_{\text{ads}} \bar{H}}{RT}} \quad \text{Ec. 10.56}$$

En equilibrio,  $S_1$  debe permancer constante, debiendo considerarse en este análisis la condensación sobre la superficie  $S_0$ , la evaporación de la primera capa, la condensación sobre la primera capa y la evaporación de la segunda capa, la que estará gobernada por la entalpía de evaporación. De esta manera se debe cumplir.

$$a_2 P \cdot S_1 + b_1 S_1 \cdot e^{-\frac{\Delta_{\text{ads}} \bar{H}}{RT}} = b_2 S_2 \cdot e^{-\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT}} + a_1 P \cdot S_0 \quad \text{Ec. 10.57}$$

Comparando las Ecuaciones 10.56 y 10.57 se obtiene

$$a_2 P \cdot S_1 = b_2 S_2 \cdot e^{-\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT}} \quad \text{Ec. 10.58}$$

Expresiones similares se obtienen para las distintas capas considerando que las entalpías de vaporización es la misma en todas las capas. Luego, se puede establecer.

$$\frac{S_1}{S_0} = \frac{a_1}{b_1} P \cdot e^{\frac{\Delta_{\text{ads}} \bar{H}}{RT}} ; \quad \frac{S_2}{S_1} = \frac{a_2}{b_2} P \cdot e^{\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT}} \Rightarrow \frac{S_2}{S_0} = \frac{a_1}{a_2} \frac{b_2}{b_1} \cdot e^{\frac{\Delta_m H_{\text{ads}} - \Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT}} \quad \text{Ec. 10.59}$$

Así,

$$a_3 P \cdot S_2 = b_3 S_3 \cdot e^{\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT}} \Rightarrow \frac{S_3}{S_2} = \frac{a_3}{b_3} P \cdot e^{\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT}} \quad \text{Ec. 10.60}$$

Generalizando

$$a_k P \cdot S_{k-1} = b_k S_k \cdot e^{\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT}} \Rightarrow S_k = \frac{a_k}{b_k} P \cdot e^{\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT}} \cdot S_{k-1} \quad \text{Ec. 10.61}$$

La superficie total del sólido adsorbente es  $S = \sum_{k=0}^{\infty} S_k$ . El volumen total adsorbido se expresa como

$$V = v_0 \sum_{k=0}^{\infty} k \cdot S_k \quad \text{con } v_0 = \text{volumen de una monocapa por unidad de área}$$

En esta relación  $k \cdot S_k$  expresa que esta superficie contribuye con  $k$  moléculas. El volumen de una monocapa será  $v_m = v_0 \cdot S$ . Luego

$$\frac{V}{v_m} = \frac{\sum_{k=0}^{\infty} k \cdot S_k}{\sum_{k=0}^{\infty} S_k} \quad \text{Ec. 10.62}$$

Para hallar una expresión sencilla a partir de la Ecuación 10.62 conviene considerar que la entalpía de condensación de cada capa es la misma y que los cocientes  $a_2/b_2 = a_3/b_3 = \dots = a_k/b_k = \beta$  para todas las capas. Las relaciones indicadas en la Ecuación 10.59 muestran que es posible establecer un vínculo entre las distintas área  $S_k$  con la  $S_0$ .

$$\frac{S_1}{S_0} = y = \frac{a_1}{b_1} P \cdot e^{\frac{\Delta_{\text{ads}} \bar{H}}{RT}} ; \quad \frac{S_2}{S_1} = x = \beta \cdot P \cdot e^{\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT}} \Rightarrow S_2 = x \cdot S_1 ; \quad S_3 = x \cdot S_2 = x^2 \cdot S_1 ; \dots ; \quad S_k = x^{k-1} \cdot S_1$$

Finalmente

$$S_k = x^{k-1} \cdot S_1 = y \cdot x^{k-1} \cdot S_0 = \frac{y}{x} x^k S_0 = c \cdot x^k S_0 \quad \text{con } c = \frac{y}{x} = \frac{a_1}{\beta \cdot b_1} \cdot e^{\frac{\Delta_{\text{ads}} \bar{H} - \Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT}} ; \quad \text{si } \frac{a_1}{\beta \cdot b_1} \approx 1 \Rightarrow c \approx e^{\frac{\Delta_{\text{ads}} \bar{H} - \Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT}}$$

Reemplazando  $S_k = c \cdot S_0$  en la Ecuación 10.62,

$$\frac{V}{v_m} = \frac{\sum_{k=0}^{\infty} k \cdot S_k}{\sum_{k=0}^{\infty} S_k} = \frac{c \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot x^k}{1 + c \cdot \sum_{k=1}^{\infty} x^k} \quad \text{Ec. 10.63}$$

En la Ecuación 10.63, se pueden analizar el denominador y el numerador recordando que estas sumas corresponden a series bien conocidas del Análisis Matemático. Así

$$\sum_{k=1}^{\infty} x^k = \frac{x}{1-x} \quad \text{y} \quad \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot x^k = x \frac{d}{dx} \left( \sum_{k=1}^{\infty} x^k \right) = \frac{x}{(1-x)^2}$$

Reemplazando en la Ecuación 10.63 se obtiene

$$\frac{V}{v_m} = \frac{c \cdot x}{(1-x)^2} \frac{1}{1 + \frac{cx}{(1-x)}} = \frac{cx}{1-x + \frac{cx}{(1-x)}} = \frac{cx}{(1-x)^2 + cx(1-x)} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} = \frac{cx}{(1-x)(1+x(c-1))} \quad \text{Ec. 10.64}$$

Cuando la presión que se alcanza es  $p^*$ , la presión de vapor del componente puro que se adsorbe,  $V \rightarrow \infty$ , esto es, se está en presencia de un número "infinito" de capas. Para ello,  $x=1$  en la Ecuación 10.64.

$$x = \beta \cdot P \cdot e^{\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT}} \Rightarrow 1 = \beta \cdot p^* \cdot e^{\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT}} \Rightarrow x = \frac{P}{p^*}$$

Luego

$$\frac{V}{v_m} = \frac{c \cdot P}{(p^* - P) \left( 1 + \frac{P}{p^*} (c-1) \right)} \quad \text{Ec. 10.65}$$

Esta ecuación describe la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para describir la adsorción en multicapa. El volumen en esta ecuación se refiere a condiciones normales de presión y temperatura (1 bar y 273,15 K).

Para evaluar el volumen de la monocapa y la constante C, las Ecuaciones 10.64 o 10.65 se pueden llevar a una forma lineal. Por ejemplo, a partir de la Ecuación 10.65,

$$\frac{P}{V(p^* - P)} = \frac{1}{v_m \cdot C} + \frac{(c-1)}{v_m \cdot C \cdot p^*} P \quad \text{Ec. 10.66}$$

Esta es una relación lineal, del tipo  $f=A+B \cdot P$ . En este caso,

$$f = \frac{P}{V(p^* - P)} \quad ; \quad A = \frac{1}{v_m \cdot C} \quad y \quad B = \frac{(c-1)}{v_m \cdot C \cdot p^*}$$

Ejemplo: La siguiente información corresponde a la adsorción de N<sub>2</sub> sobre sílice a 77 K. Se listan los valores de  $x = P/p^*$  y el volumen adsorbido por gramo de adsorbente V (reducidos a condiciones normales de presión y temperatura). El comportamiento se muestra en la Figura 10.31)

x	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,50	0,70	0,80
V/cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	29,2	33,7	38,4	39,7	42,7	45,1	54,0	71,0	110,0

Adsorción en multicapas de N<sub>2</sub> sobre sílice a 77

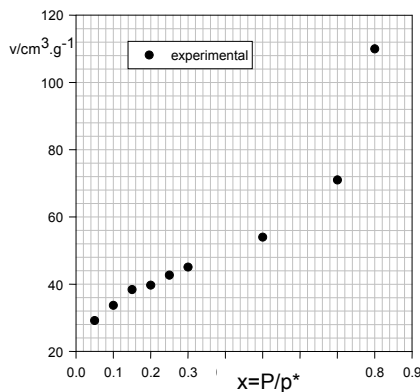


Figura 10.31: Comportamiento del volumen adsorbido por unidad de masa en función de la relación  $x=P/p^*$

La ecuación de la recta  $f = A+B \cdot (P/p^*)$  conduce a los siguientes valores para la ordenada y la pendiente  $A = 0,4 \times 10^{-3}$  y para la pendiente se obtiene  $B = 3,02 \times 10^{-2}$ . De estos valores se obtienen el volumen de la monocapa (32,3 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) y la constante  $C = 77,4$ . Admitiendo que el área de una molécula de N<sub>2</sub> vale 16,2 Å<sup>2</sup>, se obtiene el valor de 140 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para el área específica de la sílice.

La isoterma BET sirve de base para realizar mediciones rápidas de áreas superficiales (Figura 10.32).

La ecuación BET depende fuertemente del parámetro C. Si C es grande, esto significa que  $\Delta H_1 > \Delta mH_v$ , esta isoterma se reduce a la de Langmuir, mientras que para valores pequeños de C, se obtiene el tipo de isoterma III en la clasificación de Brunauer. Para gases relativamente inertes, como nitrógeno y argón sobre superficies polares se obtienen isotermos del tipo II.

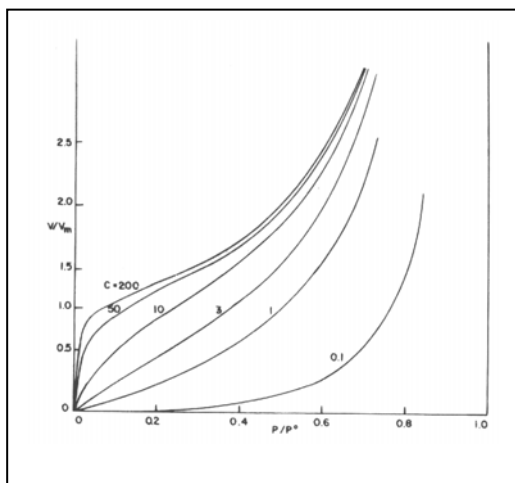


Figura 10.32: Comportamiento de las isotermas de adsorción esperables para distintos valores de C.

## Condensación capilar

Si el sólido posee una estructura porosa o altamente porosa, es posible observar el fenómeno de condensación capilar. En este proceso, la adsorción ocurre en canales o capilares de radios que pueden alcanzar dimensiones tan bajas como 10 Å y en algunos casos representar una contribución al volumen específico de sustancia adsorbida superiores (a veces 50% o mayor del correspondiente a una monocapa). El área específica puede alcanzar valores del orden de 250-300 m<sup>2</sup>/g.

En el caso de sólidos porosos, las isotermas de desorción no siempre coinciden con las de adsorción, presentando lo que se denomina fenómeno de histéresis.

## Reversibilidad de la adsorción

En la adsorción física operan fuerzas de van der Waals y el proceso es reversible. En el caso de gases adsorbidos, los mismos pueden escapar desde la superficie, si la presión en el seno de la fase gaseosa es menor que la presión que se requiere para mantener el equilibrio. Esto es posible de la siguiente manera:

- aumento de la temperatura del sólido
- reducción efectiva de la presión en la fase gaseosa mediante el pasaje de un flujo continuo de un gas inerte
- desplazando el gas por otro que interacciona con la superficie con mayor intensidad.

El ejemplo más conocido es la recuperación de sílica gel por calentamiento a 120-180°C, y en este caso se observa un cambio de coloración por la pérdida de agua durante el desecado.

## Dependencia de la entalpía de adsorción con el grado de cubrimiento

La isoterma de adsorción de Langmuir requiere que la entalpía de adsorción sea independiente del grado de cubrimiento. Sin embargo, esta condición no se cumple y en general hay una disminución en su valor a medida que el grado de cubrimiento se incrementa.

Además, debe esperarse que si los sitios de adsorción fueran energéticamente equivalentes, entonces el valor de  $v_m$  debiera ser independiente de la temperatura y el parámetro  $b$  debería disminuir exponencialmente con el aumento de la temperatura.

En general, la experiencia muestra que la interacción entre moléculas de adsorbato no debe descartarse aún para grados de cubrimientos pequeños.

Brunauer planteó dos objeciones importantes al modelo de Langmuir

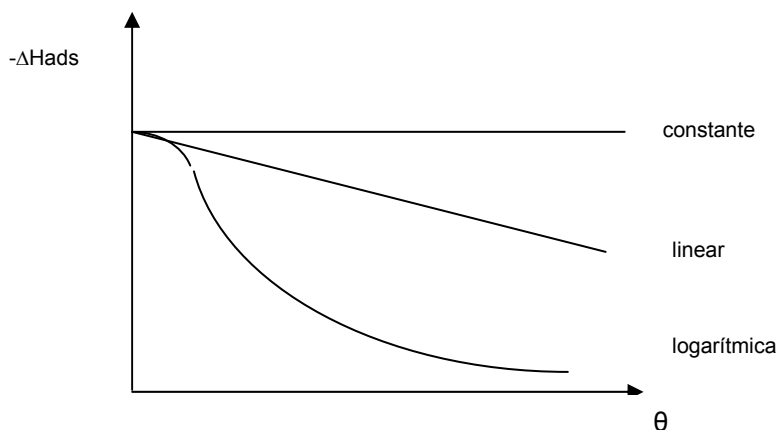
- a.- la saturación superficial se alcanza aún cuando la superficie disponible (o de sitios disponibles) no ha sido cubierta (u ocupados), y esto ocurre aún para fracciones pequeñas de grados de cubrimiento
- b.-  $v_m$  se incrementa con la disminución de la temperatura.

La explicación de Brunauer se basa en la heterogeneidad de la superficie y en la existencia de interacciones entre moléculas vecinas.

La forma en que la entalpía de adsorción decrece con el grado de cubrimiento da lugar a distintas isotermas de adsorción, aparte de las vistas previamente.

En la Figura 10.33 se esquematizan diferentes situaciones que revelan la complejidad del problema.

Se han propuesto distintos modelos que tienen en cuenta la dependencia de la entalpía de adsorción con el grado de cubrimiento. En algunos casos, es relativamente constante, pero existen modelos donde esta se traduce con una dependencia lineal o logarítmica con  $\theta$ .



**Figura 10.33:** Tipos de dependencias de la entalpía molar de adsorción con el grado de cubrimiento. En el caso que esta sea constante, se cumplen los requisitos de la isoterma de adsorción de Langmuir. Los otros casos ponen en evidencia la existencia de interacciones laterales entre las moléculas que se adsorben.

## Isoterma de adsorción de Freundlich

Esta isoterma se basa en considerar una dependencia logarítmica de la entalpía de adsorción con  $\theta$ . Luego, los sitios están distribuidos exponencialmente con respecto a la energía de adsorción. Básicamente, estas consideraciones conducen a la clásica isoterma de adsorción de Freundlich, que puede ser aplicada a procesos de fisorción pero también de quimisorción y se aplica a fenómenos de adsorción de solutos en solución, por lo que conviene trabajar en unidades de concentración.

En este modelo, los sitios de adsorción sobre la superficie están subdivididos en distintos tipos, cada uno de ellos con una entalpía de adsorción característica como en el modelo de Langmuir. Para cada sitio k-ésimo, debe valer

$$\frac{\theta_k}{1-\theta_k} = b_k \cdot c$$

El parámetro  $b_k$  depende de la entalpía de adsorción, y si se escribe que  $b_k = b_0 \cdot P \cdot e^{\frac{\Delta_{ads} \bar{H}}{RT}}$ . Luego,

$$\theta_k = \frac{b_0 \cdot c \cdot e^{\frac{\Delta_{ads} \bar{H}}{RT}}}{1 + b_0 \cdot c \cdot e^{\frac{\Delta_{ads} \bar{H}}{RT}}} \quad \text{Ec. 10.67}$$

Si existen  $N_k$  sitios del tipo k-ésimo, entonces  $\theta = \frac{\sum_k N_k \theta_k}{\sum_k N_k}$

Si  $N_k$  es grande, estas sumatorias pueden transformarse en integrales, donde la variación está dada en la entalpía de adsorción del k-ésimo sitio,  $d(\Delta H_{ads})$ , pues  $N_k$  depende de esta variable

$$\theta_k = \int \frac{b_0 \cdot c \cdot e^{\frac{\Delta_{ads} \bar{H}}{RT}}}{1 + b_0 \cdot c \cdot e^{\frac{\Delta_{ads} \bar{H}}{RT}}} \cdot \frac{d\Delta \bar{H}_{ads}}{N \cdot d\Delta \bar{H}_{ads}} \quad \text{Ec. 10.68}$$

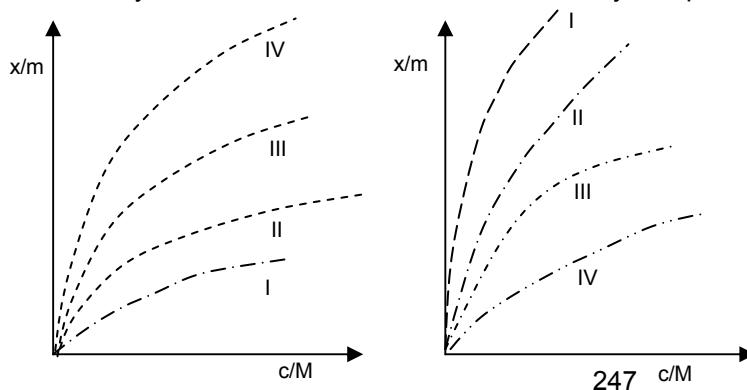
Si  $N$  se expresa como

$$N = a \cdot e^{\frac{\Delta_{ads} \bar{H}}{\Delta H_0}} \quad \text{donde } a \text{ y } \Delta H_0 \text{ son parámetros a evaluar} \Rightarrow \int a \cdot e^{\frac{\Delta_{ads} \bar{H}}{\Delta H_0}} \cdot d\Delta_{ads} \bar{H}$$

Aún con esta consideración la integral planteada en la Ecuación 10.68 no puede ser resuelta en forma exacta, pero para grados de cubrimiento pequeños, se obtiene

$$\ln \theta = \frac{RT}{\Delta H_0} \ln c + Cte \Rightarrow \theta = k \cdot c^{\frac{RT}{\Delta H_0}} = k \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ec. 10.69}$$

En la Ecuación 10.69, el parámetro  $k$  caracteriza la intensidad de la adsorción mientras que el parámetro  $n$  está relacionado con la heterogeneidad en la energía de adsorción. La curvatura de la isoterma depende de este valor. El valor de  $n > 1$  se observa con mayor frecuencia, pero se pueden dar casos de  $n = 1$  para el cual debe observarse una dependencia lineal, indicando que la distribución entre la solución y la interfase es independiente de la concentración. Finalmente, existen ejemplos con  $n < 1$ , en cuyo caso la isoterma presentará concavidad hacia arriba. En este caso, deben existir efectos cooperativos en el proceso de adsorción. El grado de cubrimiento  $\theta$  se expresa normalmente como  $x/m$  donde  $x$  es la cantidad de sustancia adsorbida por gramo de adsorbente. Esta expresión es la conocida isoterma de adsorción de Freundlich. Puede observarse, que esta ecuación es una forma intermedia de la isoterma de adsorción de Langmuir en la región comprendida entre la dependencia lineal con la concentración e la región donde es independiente de esta. La isoterma de Freundlich ha probado ser de utilidad para describir la adsorción química de gases sobre metales y óxidos, pero es muy aplicada, por ejemplo, para describir la adsorción física de ácidos sobre carbones activados. Dependencias como la que describe la isoterma de adsorción de Langmuir se muestra en la Figura 10.34, donde se observa el comportamiento de ácidos alifáticos de distinto largo de cadena sobre carbón activado y sobre sílice, indicando que la naturaleza del adsorbente influye en las interacciones entre el adsorbato y la superficie.



**Figura 10.45:** Caso (a): Efecto de la longitud de la cadena en la adsorción de ácidos grasos sobre carbón activado. La escala de concentraciones es en moles por litro de soluciones acuosas del adsorbato. Caso (b) adsorción de ácidos grasos sobre  $\text{SiO}_2$ . La escala de concentración es de milimoles de una solución de tolueno sobre el adsorbente elegido. Los ácidos grasos son (I) fórmico (II) acético (III) propiónica (IV)

La isoterma de Freundlich se emplea con frecuencia en problemas vinculados con el tratamiento de aguas.

### Isoterma de adsorción de Temkin

En la isoterma de Langmuir, se plantea como hipótesis la ausencia de interacciones laterales y que la energía de adsorción es independiente del grado de cubrimiento. En la isoterma de Freundlich se considera que existe una relación entre el grado de cubrimiento y la entalpía de adsorción, más aún, el comportamiento esquematizado en la Figura 10.33 sugiere que la energía de adsorción es más intensa cuando el grado de cubrimiento es bajo.

Sin embargo es posible plantear otro tipo de isoterma donde se supone que las interacciones laterales están ausentes, pero que la superficie se puede dividir en diferentes regiones caracterizadas por diferentes entalpías de adsorción.

Este análisis fue desarrollado por M. Temkin en 1941, considerando que se está en presencia de una superficie energéticamente heterogénea. Esta superficie puede dividirse en subregiones en cada una de las cuales puede aplicarse la isoterma de Langmuir. Entonces en la  $k$ -ésima región debe valer

$$\theta_k = \frac{b_k \cdot c}{1 + b_k \cdot c} \quad \text{Ec. 10.70}$$

Recordando que  $b_k$  contiene información de la entalpía de reacción,  $b_k = a \cdot e^{-\frac{\Delta_{ads} \bar{H}_k}{RT}}$   
Entonces la Ecuación 10.70 puede reescribirse como

$$\theta_k = \frac{a \cdot e^{-\frac{\Delta_{ads} \bar{H}_k}{RT}} \cdot c}{1 + a \cdot e^{-\frac{\Delta_{ads} \bar{H}_k}{RT}} \cdot c} \quad \text{Ec. 10.71}$$

En esta isoterma se supone que el grado de cubrimiento varía linealmente con la entalpía de adsorción. Supongamos que la entalpía de adsorción se puede escribir en términos de un parámetro  $\xi$  que toma valores entre 0 y 1. Este parámetro está asociado con una subregión dentro de la cual vale la Ecuación 10.70.

$$\Delta_{ads} \bar{H}_k = \Delta H_0 - \beta \cdot \xi_k$$

$\Delta H_0$  representa la entalpía de adsorción para grado de cubrimiento cero. Por lo tanto

$$b_k = a \cdot e^{-\frac{\Delta_{ads} \bar{H}_k}{RT}} = a \cdot e^{-\frac{\Delta H_0 - \beta \cdot \xi_k}{RT}} = b_0 e^{-\frac{\beta \cdot \xi_k}{RT}} = b_0 e^{-\beta \cdot \xi_k} \quad \text{Ec. 10.72}$$

Luego,

$$\theta_k = \frac{b_0 \cdot e^{-\beta \cdot \xi_k} \cdot c}{1 + b_0 \cdot e^{-\beta \cdot \xi_k} \cdot c} \quad \text{Ec. 10.73}$$

La Ecuación 10.73 solo describe lo que ocurre con el grado de cubrimiento en la  $k$ -ésima subregión.

Para obtener la expresión general del grado de cubrimiento, debe integrarse esta ecuación como se indica a continuación:

$$\theta = \int_0^1 \frac{b_0 \cdot e^{-\beta \cdot \xi_k} \cdot c}{1 + b_0 \cdot e^{-\beta \cdot \xi_k} \cdot c} d\xi = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{1 + \beta_0 c e^{-\beta}}{1 + \beta_0 c} = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{1 + \beta c}{1 + \beta_0 c} \quad \text{Ec. 10.74}$$

Esta ecuación es la forma completa de la isoterma de Temkin. Sin embargo, se aplica en forma más acotada considerando que  $\beta_1 c \ll 1 \ll \beta_0 c$ . Esta suposición considera que hay regiones saturadas y otras vacías que no dependen de la concentración. De esta manera se obtiene la forma estándar de la isoterma de Temkin.

$$\theta = \frac{1}{\beta} \ln \beta_0 c \quad \text{Ec. 10.75}$$

Esta isoterma presenta aplicaciones en distintos campos. En el caso de la adsorción de especies en electrocatalisis, la isoterma de adsorción de Temkin ha sido empleada con frecuencia ya que la superficie de un electrodo presenta heterogeneidades compatibles con las consideraciones previas. Entre los ejemplos clásicos está la adsorción de  $H_2(g)$  sobre Pt platinado. También ha sido aplicada a problemas de la adsorción reversible de proteínas sobre superficies derivatizadas (D.H. Johson & F.H. Arnold, Biochim. Biophys Acta, 1995, 1273, pag. 293-297).

Esta isoterma, aunque considera la heterogeneidad de la superficie, mantiene la misma limitación de la isoterma de Langmuir, pues no incluye las interacciones laterales.



## Aspectos energéticos asociados a los procesos de adsorción

Los fenómenos de adsorción involucran cambios energéticos que deben estudiarse con cierto detalle. En términos generales, los procesos de adsorción pueden o no ser activados.

Una interpretación detallada requiere del conocimiento de los cambios energéticos que involucra el proceso de adsorción a nivel molecular. Existen cambios de energía potencial que pueden describirse adecuadamente sobre una curva y/o superficie de energía potencial, cuya construcción es posible con la ayuda de las herramientas que ofrece la mecánica cuántica. Esta energía potencial es, en el caso más sencillo, una función de la distancia de separación  $d$  entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, es decir,  $V=V(d)$ . En la Figura 10.46 se esquematizan estos cambios como función de la distancia  $d$ .

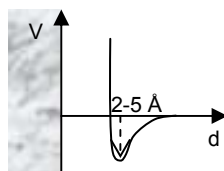
- Los factores geométricos que intervienen para una única molécula acercándose a la superficie son
- la orientación angular de la molécula
  - cambios en los ángulos y distancias internucleares
  - la posición relativa de la molécula respecto de la superficie.

La interacción también dependerá de la presencia de otras moléculas adsorbidas de su misma o distinta naturaleza.

### Energética de la fisisorción

En este caso, el único tipo de fuerzas que opera son del tipo de van der Waals, que sólo operan a pocos diámetros moleculares entre partículas. En este caso, la energía potencial de interacción presentará un mínimo a una distancia del orden de 2-5 Å, tal como se esquematiza en la Figura 10.46.

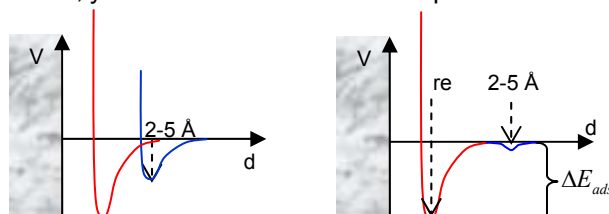
Por simplicidad, se considerará la interacción de una única molécula con la superficie.



**Figura 10.46:** En la fisisorción no existen barreras de energía que deban ser superadas por la molécula del adsorbato en su acercamiento a la superficie, y la energía de adsorción es menor a  $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\sim 10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

### Fisisorción y quimisorción molecular (no disociativa)

En este proceso, debe observarse un comportamiento similar al que se plantea en la Figura 10.46. Sin embargo, si en el camino la molécula sufre quimisorción tal como se esquematiza en la Figura 10.47, debe formarse un enlace químico, y debe observarse un mínimo pronunciado a una menor distancia que en la fisisorción.



**Figura 10.47:** Esquema de una etapa precursora de fisisorción seguido de la quimisorción con formación del enlace a la distancia de equilibrio  $r_e$ . En este caso, la energía activación de desorción está dada por

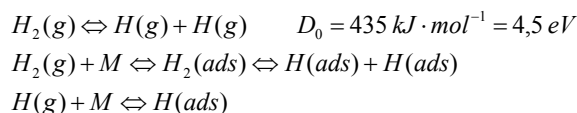
$$E_a^{des} \approx -\Delta E_{ads}$$

En la Figura 10.47 se muestra que el proceso global involucra la combinación de los dos tipos etapas, fisisorción seguido de la quimisorción. La curva de fisisorción, cruza a alguna distancia la correspondiente a la adsorción química, y las fuerzas que operan en este proceso dominan a las que están involucradas en el fenómeno de adsorción física. La profundidad del pozo es una medida de las fuerzas que operan en la formación de un enlace químico específico entre las moléculas del adsorbente y del adsorbato. La distancia a la cual se establece dicho enlace es equivalente a una distancia de enlace ( $r_e$ ) y la energía global involucrada en el proceso es negativa y se denomina energía de adsorción  $\Delta E_{ads}$  o  $E_{ads}$ . A veces, en lugar de energía de adsorción suele hablarse de entalpía de adsorción  $\Delta H(ads)$ . Frecuentemente se denomina calor de adsorción.

En el ejemplo esquematizado en la Figura 10.47 no se observa energía de activación en el proceso de adsorción  $E_{a,ads} = 0$ . Por el contrario, el proceso de desorción tiene asociado una alta energía de activación, .

### Fisisorción y quimisorción acompañada de disociación molecular

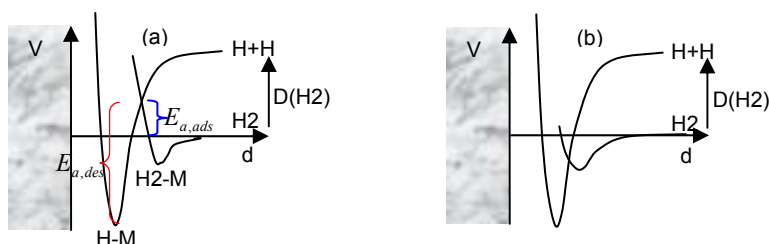
Considere el proceso de adsorción de hidrógeno molecular bajo la forma de átomos de H quimisorbidos (adátomos). Se deben considerar los cambios energéticos que se resumen a continuación.



La energía de disociación del hidrógeno molecular es 435 kJ mol<sup>-1</sup> ó 4.5 eV (1 eV es la energía de un electrón bajo la diferencia de potencial de 1 voltio, en consecuencia 1 eV = 1,602x10<sup>-19</sup> J.molécula<sup>-1</sup>). Esta es la energía que se requiere en fase gaseosa para la formación de átomos de H(g).

El proceso de adsorción de hidrógeno puede analizarse comparando los cambios energéticos que acompañan al acercamiento de una molécula por un lado a la superficie del metal (M) y de un átomo de H por el otro. La comparación puede hacerse a escala, teniendo en cuenta que la energía de los átomos de hidrógeno se halla muy por encima del de una molécula, y a los efectos de analizar los cambios, puede tomarse como cero. En la Figura 10.48 se esquematiza este comportamiento para dos situaciones, aquellos casos donde la adsorción es activada (a) y no activada (b).

El fenómeno de adsorción química se dice que es mediado por el estado precursor descrito por la adsorción física. Sin embargo el proceso de adsorción puede ser activado o no dependiendo de donde se produzca la intersección de las curvas. En el caso (b), el cruce entre las curvas se produce por debajo de la línea de referencia. Este caso corresponde a un ejemplo de adsorción sin activación. Esta situación es diferente en el caso (a), donde dicho cruce ocurre por encima de dicha línea.



**Figura 10.48:** La molécula de H<sub>2</sub>, al acercarse a la superficie experimentará un proceso de fisisorción. Por el contrario, un átomo de H que se acerque a la superficie puede formar un enlace químico con un átomo de la superficie, y esto implica que la distancia a la que se acerque sea mucho menor, y el cambio energético más pronunciado. Si la molécula de H<sub>2</sub> posee suficiente energía, entonces puede alcanzar el punto de cruce y terminar experimentando quimisorción. La energía de activación para la desorción está dada por  $E_{a,des} - E_{a,ads} = -\Delta E_{ads}$ , pero como la diferencia de energía y entalpía no es muy significativa,  $E_{a,des} \approx -\Delta H_{ads}$ .

Esta diferencia en el comportamiento tiene efecto en la cinética de los procesos de adsorción.

# CAPÍTULO 11

## Catálisis heterogénea.

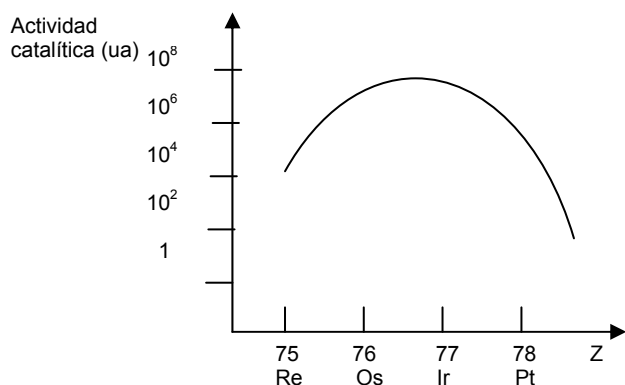
### Cinética de reacciones heterogéneas

Los procesos catalíticos proveen vías alternativas en una reacción que afecta su velocidad de reacción pero no la posición del equilibrio.

Cuando una sustancia incrementa la actividad catalítica se denomina promotor, a diferencia de otras sustancias que la inhiben, en cuyo caso actúan como venenos.

La interacción de las sustancias sobre el catalizador donde tendrá lugar la reacción química definirá dicha actividad.

La actividad catalítica asociada depende del metal empleado como catalizador, existiendo una relación entre esta actividad y el número atómico de dicho metal, tal como se esquematiza en la Figura 11.1 para la reacción  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CH}_4(\text{g})$

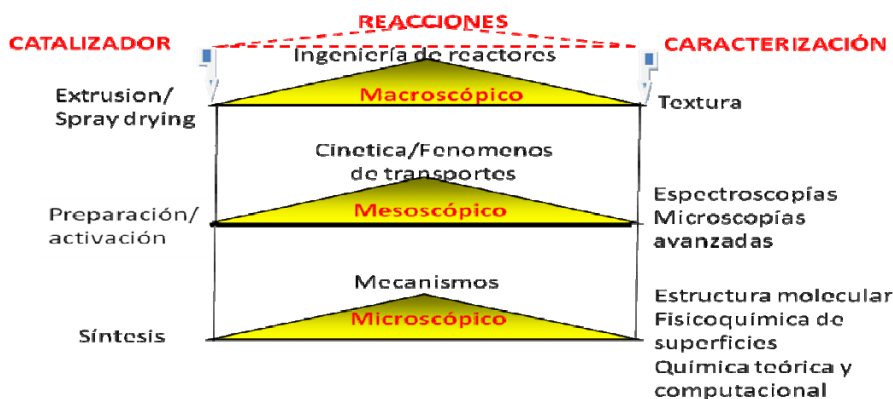


**Figura 11.1:** Actividad catalítica en función de la naturaleza del catalizador. Estos tipos de representaciones se conocen como curvas volcán. A la izquierda del máximo, la entalpía de adsorción es menor que a derecha.

Estas representaciones se denominan curvas “volcán”.

El estudio de las reacciones heterogéneas es de mucha importancia en la industria y la tecnología química.

Van Santen describe las herramientas que se requieren en el estudio de la catálisis heterogénea y estas se esquematizan bajo la forma de un prisma que lleva su nombre (Figura 11.2).



**Figura 11.2:** Adaptación del triángulo y prisma de van Santen (R. A. Van Santen Theoretical Heterogeneous Catalysis, World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry, volumen 5, 1991). En este esquema pueden observarse todas las herramientas que se requieren para el desarrollo de nuevos catalizadores, y que son la mayoría de los temas tratados en los capítulos previos.

- En este tipo de estudio existen algunos problemas que deben ser considerado, a saber,
- Conocimiento de la velocidad de conversión del sustrato (simple o complejo)
  - Que el proceso sea selectivo en cuanto a los productos deseados (finales o intermediarios)
  - La ley cinética global no es adecuada para deducir, simular o predecir la selectividad del proceso ya que se requiere del conocimiento detallado del esquema de reacción (ver, Gilbert F. Froment, Kenneth B. Bischoff, Juray DeWilde, Chemical Reactor Analysis and Design, 3rd Edition 2010).
  - La simulación del proceso de cracking de alcanos y alquenos simples puede requerir más de 130 etapas elementales que involucran distintos tipos de procesos, en particular radicales.
  - El modelado requiere una identificación y caracterización de intermediarios reactivos.

La catálisis (homogénea y heterogénea) está presente en muchos procesos industriales, que incluyen

- Síntesis de sustancias sobre la base de procesos catalíticos ( $\cong$  60-70 %)
- Producción de combustibles líquidos (naftas en particular) a partir del cracking catalítico de fracciones de petróleo (>99%)
- Incremento sustancial de la producción industrial mediante procesos catalíticos

Existen a su vez una serie de diferencias entre las catálisis homogénea y heterogénea que se indica a continuación (Tabla 11.1).

**Tabla 11.1:** Comparación entre los procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos

PARÁMETRO	CATÁLISIS HOMOGÉNEA	CATÁLISIS HETEROGÉNEA
Actividad	Baja	Elevada
Concentración de sitios activos	Baja	Alta
Temperatura de trabajo	Media Debe preservarse la función del catalizador	No está limitada por la naturaleza del medio
Separación/Recuperación del catalizador	Difícil de separar del medio de reacción	Fácil separación de productos y catalizador (normalmente en diferentes fases)

Los procesos catalíticos heterogéneos ocurren en interfases. Así la catálisis heterogénea requiere de un catalizador sólido, mientras que los reactivos pueden ser gases y/o líquidos,

Por la naturaleza del catalizador, es importante el conocimiento de su estructura y su composición superficial,

La catálisis heterogénea es relevante desde el punto de vista industrial, siendo un capítulo importante de procesos para generar nuevos y más eficientes catalizadores que permitan potenciar desarrollos ecosostenibles. El fenómeno de catálisis heterogénea se observa en distintos tipos de fases, por ejemplo sólido-gas; sólido-líquido(solución) y líquidos inmiscibles. Algunos ejemplos se indican en la Tabla 11.2, mientras que en la Tabla 11.3 se listan algunos catalizadores para la obtención de distintos productos de interés en química y tecnología química.

**Tabla 11.2:** Ejemplos de fases involucradas en catálisis heterogénea, procesos y reacciones.

Fases	Ejemplos	Procesos
Sólido-gas	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Óxidos de hierro	Oxidación de CO Síntesis de NH <sub>3</sub> a partir de N <sub>2</sub> e H <sub>2</sub>
Sólido-líquido	Hidrogenación de ácidos grasos con Ni como catalizador	Fabricación de margarina
Líquidos inmiscibles	El catalizador en la fase soluble (H <sub>2</sub> O) y el reactivo y productos principalmente en la fase orgánica.	Hidroformilación de propeno → aldehidos.
	Phase Transfer Catalysis (PTC)/Catálisis por transferencia de fase	Deshidrohalogenación CH <sub>2</sub> =CHCl-CH <sub>2</sub> Cl → CH <sub>2</sub> CHCl=CH <sub>2</sub> +HCl Sal de amonio cuaternaria/NaOH

**Tabla 11.3** Tipos de catalizadores empleados en procesos heterogéneos de interés industrial

PRODUCTO	REACTIVOS	CATALIZADOR
Naftas	Crudo de petróleo	Pt/SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Metal/Zeolitas
Anhídrido ftálico	o-xileno, O <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Anhídrido maleico	n-butano, O <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Polietileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ag
Ácido Nítrico	NH <sub>3</sub> , O <sub>2</sub>	Pt/Rh
Acilonitrilo	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , NH <sub>3</sub> , O <sub>2</sub>	Bi-Mo
Purificación de la emisión de gases generados por vehículos	Gases contaminados	Pt/Rh Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### Catálisis: Etapas en el desarrollo de catalizadores

En estos procesos se deben considerar una serie de pasos que se describen a continuación

#### 1.- Identificación de los agentes activos

Para este fin se requiere del conocimiento detallado de las transformaciones químicas, la identificación de potenciales catalizadores conocidos en la literatura y que puedan estar relacionados con el proceso o reacciones análogas. En esta etapa se aconseja realizar experimentos preliminares para seleccionar los catalizadores más interesantes para su aplicación a la reacción.

#### 2.- Desarrollos del catalizador con el fin de su aplicación industrial.

En este paso, se requiere encarar la preparación de formulados, estudiar y determinar las propiedades mecánicas y catalíticas de los formulados y establecer correlaciones que permitan perfeccionar la formulación

#### 3.- Diseño y "start-up" del proceso catalítico.

En esta etapa se debe proceder a la elección y diseño del sistema, la determinación de las condiciones óptimas de operación y el diseño del proceso óptimo.

Por otro lado, los componentes de un catalizador sólido se describen en la Tabla 11.4.

**Tabla 11.4:** Descripción de los componentes de un catalizador, materiales y ejemplos

COMPONENTES DE UN CATALIZADOR SÓLIDO O SOPORTADO	TIPO DE MATERIAL	EJEMPLOS
FASE ACTIVA	Metales	Metales nobles (Pt, Pd)
	Óxidos metálicos	MoO <sub>2</sub> , CuO, etc
	Sulfuros metálicos	MoS <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , etc
PROMOTOR	Óxidos metálicos	Óxidos de metales de transición (TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> ) Óxidos del grupo IIIA (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO)
		Óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos (K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O)
SOPORTE	Óxidos metálicos o carbones estables y de elevada superficie específica	Óxidos del grupo IIIA, Óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos Óxidos de metales de transición, zeolitas, carbón activado

### Promotores

Los promotores modifican las propiedades de la fase activa. Estos se clasifican en estructurales o de textura y químicos. Su incorporación no es esencial para preparar el catalizador

Los estructurales deben facilitar la preparación de la fase catalítica y permitir un alto grado de dispersión en condiciones de reacción (ejemplos: BaO, MgO).

Los promotores químicos deben mejorar la actividad y selectividad de la fase catalítica (por ejemplo, K<sub>2</sub>O).

### Fase activa

Entre este tipo de fases se incluyen a los metales, sus óxidos, sulfuros y carburos.

Se debe recordar que en un catalizador existen sitios activos sobre los cuales ocurrirán los fenómenos de adsorción química y la reacción heterogénea. En la Tabla 11.5 se detallan ejemplos típicos de interés industrial.

**Tabla 11.5:** Tipos de fases activos y ejemplos de reacciones catalizadas

Fase activa	Ejemplos	Tipo de reacciones catalizadas
Metales	Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Ru, Pd, Ir, Pt, Ag, Au	Hidrogenación, reformado, deshidrogenación, síntesis, oxidación/combustión total, metanación.
Óxidos	V, Mn, Fe, Cu, Mo, W, Cr, Lantánidos, Al, Si, Sn, Pb, Bi	Oxidación de hidrocarburos y CO Cracking, isomerización, alquilación, síntesis de metanol, polimerización, deshidrocloración
Sulfuros	Co, Mo, W, Ni	Hidrosulfuración, hidrodeshidratación, hidrodeshidratación, hidrogenación
Carburos	Fe, Mo, W	Hidrogenación, síntesis de Fisher-Tropsch
Catalizador ácido-base	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , zeolitas, MgO	Isomerización, deshidratación/hidratación, isomerización, alquilación/acilación
Bisfuncionales	Reformado	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Finalmente, los soportes deben reunir una serie de características que conviene tener presente al momento de seleccionarlos, entre las cuales se deben facilitar la dispersión y la estabilidad de la fase catalítica activa, poseer una elevada área superficial (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) y una adecuada distribución de tamaños de poros y buena estabilidad térmica.

## Catálisis. Reacciones gas-sólido

El proceso global asociado a una reacción gas-sólido, involucra una serie de etapas, tanto de carácter químico como de naturaleza física. Para el caso de un sólido y para una reacción de la forma general en fase gaseosa  $A(g) \rightarrow P(g)$ , el proceso global puede ser descrito por las siguientes etapas,

- 1) **Difusión** de A(g) desde el seno de la fase gaseosa hacia la superficie externa del sólido.
- 2) **Adsorción** de A(g) sobre la superficie de la matriz sólida.
- 3) **Reacción química** en la superficie de la matriz sólida.
- 4) **Desorción** de P(g) desde la superficie de la matriz sólida.
- 5) **Difusión** de P(g) desde la superficie del medio poroso al seno de la fase gaseosa.

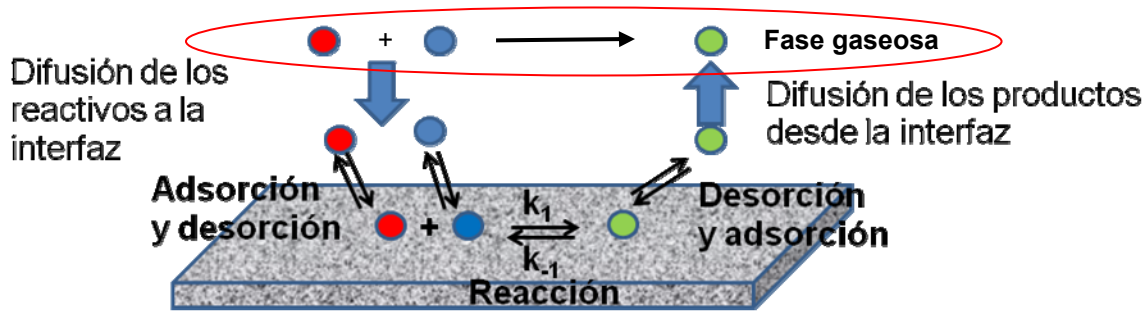
Las etapas 1 y 5 son lentas en materiales porosos. En efecto, si la reacción es uni o bimolecular, los reactivos (A y/o B) y los productos deben difundir a través del medio poroso.

A su vez, las etapas 3 y 4 no son necesariamente procesos elementales sino que poseerán sus respectivos mecanismos cuya combinación dará como resultado un proceso global intrínseco, del cual se obtendrán los parámetros cinético-químicos correspondientes.

Si alguna de las etapas 1 a 5 es mucho más lenta que las restantes, esta será la que controla de la velocidad del proceso. Sin embargo, esta situación es, en algunos sistemas poco probable, siendo la mayor parte de las reacciones sólido-fluido controlado por dos o más etapas. Por lo tanto, los sistemas de reacción heterogéneos son extremadamente complejos, e interpretar el mecanismo de reacción es difícil debido al gran número de variables involucradas.

En la Figura 11.3 se esquematizan las etapas enunciadas previamente para una reacción heterogénea bimolecular  $A+B \rightarrow P$ .

## Esquema de las etapas en una reacción heterogénea



**Figura 11.3:** Descripción de las etapas asociadas en una reacción heterogénea. La misma reacción puede tener lugar en la fase gaseosa pero las energías de activación asociadas en ambos tipos de procesos (térmico y heterogéneo) son menores en el proceso catalítico (Ver Tabla 11.6)

El catalizador tiene como efecto significativo disminuir la energía de activación global determinando un incremento en la velocidad del proceso comparada con la reacción térmica, pero no afecta la posición del equilibrio químico. En la Tabla 11.6 se listan algunos valores de energías de activación determinadas en algunos procesos térmicos versus el equivalente en el proceso por vía de una catálisis heterogénea.

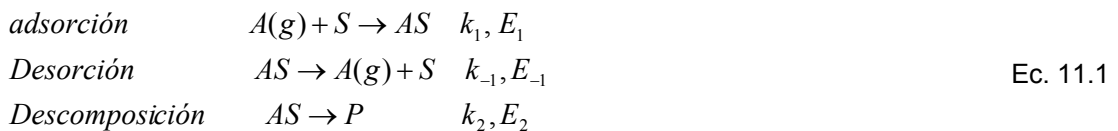
**Tabla 11.6:** Valores típicos de energías de activación (kcal/mol) en la reacción térmicos y en el proceso catalítico.

REACCIÓN	Ea,térmica	Ea,catalisis	Catalizador
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	58.5	29	Au
$C_6H_5CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$	53	35	$Cr_2O_3 + K_2O$
Cracking n-hexano	55	18	$SiO_2-Al_2O_3$
Deshidrogenación de dodecano	52	16	Pt+Ir

Se analizarán distintas situaciones correspondientes a cinéticas químicas heterogéneas.

### Descomposición simple sobre una superficie

La reacción tiene lugar sobre un sitio activo (S). Las etapas que se pueden considerar en forma global son:



Donde  $k_i$  y  $E_i$  indican las constantes de velocidad específica y las respectivas energías de activación.

La velocidad del proceso será

$$v / \text{moles} \cdot \text{cm}^{-2} = k_2 \cdot [AS] \quad \text{Ec. 11.2}$$

La concentración de [AS] depende de la fracción de sitios activos  $\theta$  ocupados por el reactivo (*supuesto que el producto no interfiere*)

Luego,  $[AS] = [S] \cdot \theta$ , donde [S] es la concentración total de sitios en la superficie (normalmente expresados como  $x/m$ , siendo  $x$  una propiedad evaluable tal como el volumen de sustancia adsorbida hasta formar una monocapa por unidad de masa  $m$  del catalizador). Este valor se introduce en las constantes.

Hay dos maneras de aproximarse al problema:

1.- calcular  $\theta$  sobre la base de la isoterma de adsorción de Langmuir.

$$\theta = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad \text{con} \quad b = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Luego

$$v / \text{moles} \cdot \text{cm}^{-2} = k_2 \cdot \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad \text{Ec. 11.3}$$

Existe un régimen, cuando  $b \cdot p < 1$ , donde la velocidad es de primer orden en A

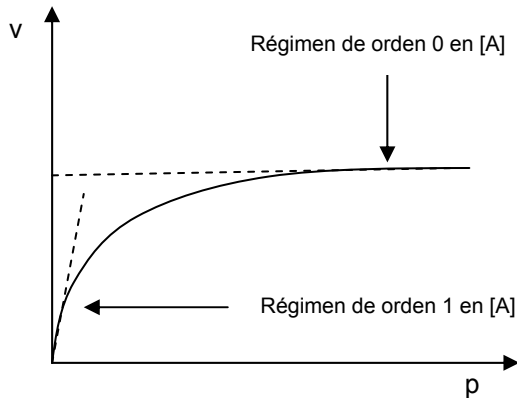
$$v / \text{moles} \cdot \text{cm}^{-2} = k_2 \cdot b \cdot p = k_g \cdot p \quad \text{con} \quad k_g = k_2 \cdot b \quad \text{Ec. 11.4}$$

Siendo  $k_g$  una constante de velocidad global.

Pero cuando  $b \cdot p > 1$ , (todos los sitios activos están ocupados), la velocidad se vuelve independiente de la presión, y se obtiene

$$v / \text{moles} \cdot \text{cm}^{-2} = k_2 \cdot \quad \text{Ec. 11.5}$$

El perfil de la velocidad como función de la presión se muestra en la Figura 11.4.



**Figura 11.4:** Comportamiento de la velocidad de una reacción heterogénea que se describe sobre la base de la isoterma de adsorción de Langmuir.

## 2.- Estado estacionario

En este caso, se considera que la  $[AS] \propto \theta$  cumple con las condiciones del estado estacionario

$$\theta = \frac{k_1 \cdot p}{k_2 + k_{-1} + k_1 \cdot p} \quad \text{Ec. 11.6}$$

Luego,

$$v / \text{moles} \cdot \text{cm}^{-2} = k_2 \frac{k_1 \cdot p}{k_2 + k_{-1} + k_1 \cdot p} \quad \text{Ec. 11.7}$$

Esta ecuación se reduce al caso 1 (Ec. 11.3), si la velocidad de descomposición es menor que la velocidad de adsorción y desorción (condiciones de pre-equilibrio).

## Energía de activación en una reacción unimolecular en la superficie

Si se recuerda que el parámetro  $b$  contiene información sobre la entalpía de adsorción mientras que  $k_2$  es una constante cinética con una energía de activación  $E_a$ , entonces la energía de activación global  $E_g$  del proceso en las condiciones de primer orden (Ecuación 11.4) se calcula tomando el logaritmo de  $k_g$  y derivando respecto de la temperatura. Así,

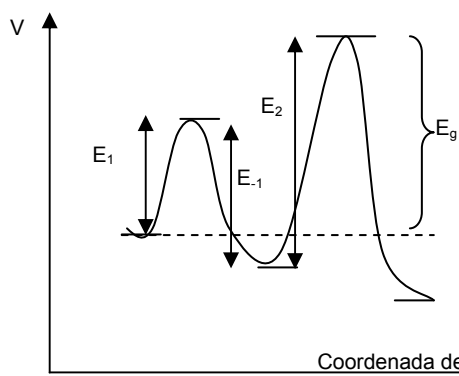
$$\ln k_g = \ln k_2 + \ln b \Rightarrow \frac{\partial \ln k_g}{\partial T} = \frac{\partial \ln k_2}{\partial T} + \frac{\partial \ln b}{\partial T} = \frac{\partial \ln k_2}{\partial T} + \frac{\partial \ln k_1}{\partial T} - \frac{\partial \ln k_{-1}}{\partial T} \quad \text{Ec. 11.8}$$

Aplicando la ecuación de Arrhenius,  $E_g = E_{a,2} + E_{a,1} - E_{a,-1} \Rightarrow E_g = E_{a,2} + \Delta_{ads} \bar{H}$

En las condiciones de altas presiones se cumple la Ecuación 11.5. Aplicando un procedimiento similar al previo, la energía de activación en esta región es  $E_g = E_{a,2}$ .

Considerando los cambios de energía involucrados en cada etapa es posible construir un diagrama de energía potencial ( $V$ ) versus coordenada de reacción para la reacción en cuestión en el régimen de bajas presiones.

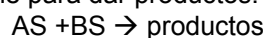




**Figura 11.5:** Perfil de la energía potencial versus la coordenada de reacción. El efecto del catalizador es disminuir la energía de activación global comparada con el mismo proceso en fase gaseosa. Además debe observarse que en este proceso aparecen dos complejos activados.

### Reacciones bimoleculares en la superficie

Consideremos una reacción bimolecular  $A + B \rightarrow \text{Productos}$ . Si la reacción tiene lugar en la superficie, se requiere que cada uno de los reactivos se adsorba sobre sendos sitios activos, para dar AS y BS. Luego, estos deben reaccionar sobre la superficie para dar productos.

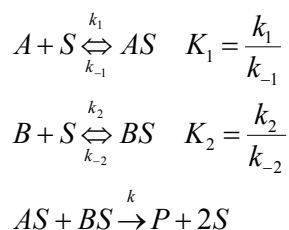


La velocidad del proceso es  $v = k \cdot \theta_A \theta_B$  donde  $\theta_i$  representa la fracción de sitios activos ocupados por las especies A y B.

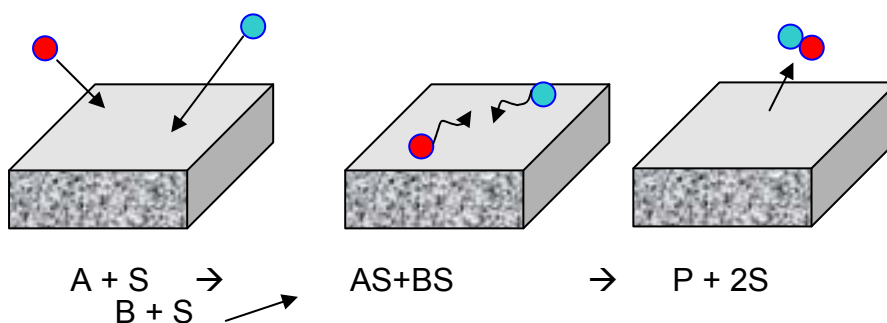
Para evaluar estas fracciones, debemos considerar los procesos de adsorción y desorción de cada una de las especies por separado. En este análisis debe considerarse que la fracción de sitios disponibles para las adsorciones de las especies A y B depende de los sitios desocupados o vacantes. Hay dos mecanismos posibles que pueden considerarse, el de Langmuir-Hinshelwood y el Eley-Rideal.

### Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

En este mecanismo, se plantea la adsorción de las especies A y B sobre la superficie. Así,



Una representación simple de estos procesos es la siguiente:



La aplicación de la hipótesis del estado estacionario AS y BS conduce a las siguientes expresiones

$$\frac{d[AS]}{dt} = 0 \Rightarrow k_1 \cdot [A] \cdot \theta_v = k_{-1} \cdot [AS] \cdot \theta_A + k \cdot \theta_A \cdot \theta_B$$

$$\frac{d[BS]}{dt} = 0 \Rightarrow k_2 \cdot [B] \cdot \theta_v = k_{-2} \cdot [BS] \cdot \theta_B + k \cdot \theta_A \cdot \theta_B$$

$\theta_v = 1 - (\theta_A + \theta_B)$  es la fracción de sitios activos no ocupados o vacantes

La condición equivalente a la hallada para el equilibrio dinámico entre las moléculas que se adsorben y desorben para cada especie satisfacen ahora

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\theta_A}{[A] \cdot \theta_V}$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{\theta_B}{[B] \cdot \theta_V}$$

Luego,

$$\theta_V = \frac{1}{1 + K_1[A] + K_2[B]}$$

Las fracciones de sitios activos ocupados por cada especie están dadas ahora por

$$\theta_A = \frac{K_1[A]}{1 + K_1[A] + K_2[B]} \quad y \quad \theta_B = \frac{K_2[B]}{1 + K_1[A] + K_2[B]}$$

Con estas consideraciones, la expresión de la velocidad toma la forma

$$v = \frac{k \cdot K_1 \cdot K_2 [A] \cdot [B]}{(1 + K_1[A] + K_2[B])^2}$$

Se pueden presentar los siguientes casos

### Caso 1

Las energías de adsorción son bajas para ambas especies. Luego,  $K_1 [A] \ll 1$  y por su parte  $K_2 [B] \ll 1$ .

$$K_1[A] \ll 1 \quad y \quad K_2[B] \ll 1$$

Con esta consideración

$$v = k \cdot K_1 \cdot K_2 [A] \cdot [B] = k_g [A] \cdot [B]$$

La cinética es de orden global 2, siendo de orden parcial uno en cada reactivo.

La dependencia de la constante global de velocidad ( $k_g$ ) con la temperatura puede analizarse sobre la base de la ecuación de Arrhenius

$$\frac{\partial \ln k_g}{\partial T} = \frac{\partial \ln k}{\partial T} + \frac{\partial \ln K_1}{\partial T} + \frac{\partial \ln K_2}{\partial T} \Rightarrow E_g = E + \Delta \bar{H}_1 + \Delta \bar{H}_2$$

Los aumentos de entalpías corresponden a las dependencias de las constantes de equilibrio con la temperatura.

### Caso 2

Un reactivo es adsorbido con mayor intensidad que el otro. Digamos,  $1 + K_1[A] \gg K_2[B]$

$$v = \frac{k \cdot K_1 \cdot K_2 [A] \cdot [B]}{(1 + K_1[A])^2}$$

Si en este régimen,  $K_1 [A] < 1$ , la cinética es de orden 1 en cada especie. Pero si  $K_1 [A] > 1$ , entonces,

$$v = \frac{k \cdot K_2 [B]}{K_1 [A]}$$

Los órdenes parciales son 1 en la especie B y -1 en la especie A. Por lo tanto, la especie [A] actúa como inhibidor en estas condiciones. La energía de activación global en esta situación se expresa como

$$E_g = E + \Delta \bar{H}_2 - \Delta \bar{H}_1$$

### Caso 3

En esta situación, la especie [A] se adsorbe predominantemente en cualquier condición. Luego,

$$v = \frac{k \cdot K_2 [B]}{K_1 [A]}$$

Este es el caso de hidrogenación de eteno sobre Cu como catalizador. La ley cinética en este sistema toma la forma

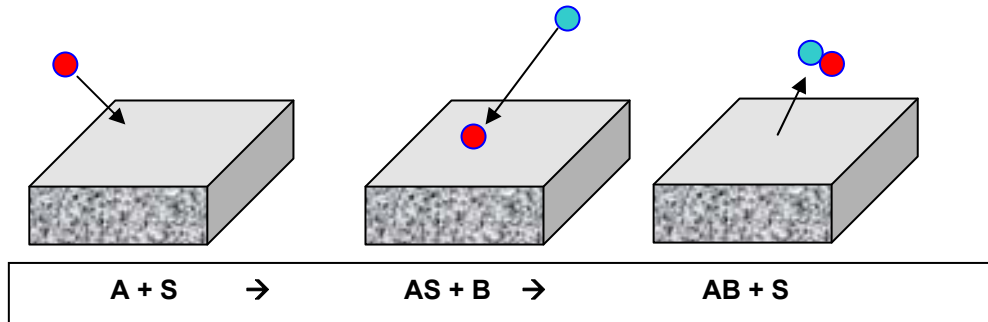
$$v = k_g \frac{P_{H_2}}{P_{C_2H_4}}$$

Otros ejemplos de reacciones de este tipo son las siguientes

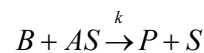
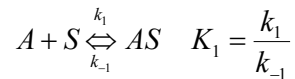
- $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$  sobre platino como catalizador.
- $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$  sobre óxido de Zn.
- $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  sobre Pt como catalizador.
- $\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$  sobre paladio como catalizador

### Mecanismo de Eley-Rideal

En este caso se propone que una de las especies se adsorbe y luego la otra reacciona directamente con la especie adsorbida tal como se muestra en el siguiente esquema



Por lo tanto



La velocidad de este proceso, considerando que la especie AS se halla en estado estacionario se expresa

$$v = \frac{k \cdot K_1 \cdot [A] \cdot [B]}{1 + K_1[A]}$$

A bajas concentraciones es de orden uno en cada especie, mientras que a altas concentraciones es de orden cero en la especie A.

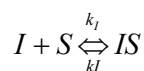
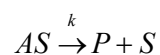
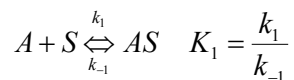
Ejemplos de este tipo de mecanismo son las reacciones

- $\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{ads}) \rightarrow \text{H}_2\text{COCH}_2$ .
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2 (\text{ads}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$
- $2\text{NH}_3 + 1\frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{ads}) \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  sobre platino como catalizador
- $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 (\text{ads.}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$  sobre Ni o Fe como catalizadores

### Inhibicion

Este fenómeno se observa cuando una segunda sustancia que no conduce a la formación de productos compite por el mismo sitio activo que el sustrato. En este caso, el efecto neto es la de disminuir la velocidad del proceso.

El mecanismo mínimo que se puede proponer para la reacción de un sustrato A en presencia de un inhibidor I, es el siguiente



El aumento de la concentración del inhibidor disminuye la disponibilidad de estos sitios y si la interacción entre I y el S es irreversible, este inhibidor actúa como veneno.

La fracción de sitios ocupados por el sustrato A será

$$\theta_A = \frac{K_1 \cdot [A]}{1 + K_1[A] + K_I[I]}$$

La velocidad de formación del producto P será

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k \cdot \theta_A = \frac{k \cdot K_1 \cdot [A]}{1 + K_1[A] + K_I[I]}$$

Si la interacción del inhibidor con S es dominante,  $K_I[I] \gg 1 + K_1[A]$ , entonces

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k \cdot K_1 \cdot [A]}{K_I[I]}$$

En este caso, la energía de activación global será

$$E_g = E + E_{ads,A} - E_{ads,I}$$

Otra situación que puede considerarse corresponde al caso  $1 + K_I[I] \gg K_1[A]$

La ley de velocidad toma la forma

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k \cdot K_1 \cdot [A]}{1 + K_I[I]}$$

La inhibición puede ser generada por un producto de reacción, como en los siguientes ejemplos:

$2 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2$  sobre W como catalizador

La ley de velocidad se escribe como  $v = \frac{d[P]}{dt} = k_g \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]}$

El otro ejemplo es el siguiente

$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2$

y la ley de velocidad  $v = k_g \frac{[\text{N}_2\text{O}]}{1 + a \cdot [\text{N}_2\text{O}] + b \cdot [\text{O}_2]}$

## Bibliografía general

- Levine, I. Físicoquímica. Ed. Mc Graw-Hill-Interamericana, 4° Ed.
- Atkins, P, de Paula J. (2008). Físicoquímica. Panamericana.8va. Ed.
- Atkins, P, de Paula, J. (2010). Physical Chemistry. 9th Ed. Oxford University Press.
- Alberty, J, Silbey, R. (1997). Physical Chemistry. 2° Ed. J. Wiley.
- Castellan, G. (1982).Físicoquímica. Ed. Interamericana. 2da Ed.
- Barrow, G. (1997). Química-Física. 3ra Edición. Editorial Reverté.
- Barrow, G. Physical Chemistry. 4ta Edición. Ed.Mc Graw-Hill.
- Moore, W. (1978). Química-Física. 2da. Ed. Editorial Urmo, España.
- Laidler, K, Meiser, J. (1997). Físicoquímica, CECSA.
- Laidler,K, Meiser, J Sanctuary,B.( 2003) Physical Chemistry. 4ta Ed., Brooks/Cole.
- Kuhn, H. (2012). Horst-Dieter Forstering & David Waldeck, Principios de Físicoquímica. 2da Ed.. CENGAGE Learning.
- Mortimer, R. (2008). Physical Chemistry. 3ra Ed., Elsevier Academic Press.
- . Garland, C. (2009). Joseph W. Nibler & David P. Shoemaker, Experiments in Physical Chemistry, 8va Ed., Mc-Graw Hill.
- Engel, T., Reid, P. (2006). Química Física, Addison-Wesley, ISBN 9788478290772.
- Hawking, S. W. (1989). Historia del tiempo. Del Big Bang a los agujeros negros. Barcelona: Crítica. ISBN 84-7423-374-7
- Laidler, K. (1987, Chemical Kinetics, Harper Collins Publisher, ISBN 0-06-043862-2
- Silbey, R. J., Alberty, R., Bawendi, M. G. (2004). Physical Chemistry, 4th Edition.
- Thomas Engel & Philip Reid, Thermodynamics, statistical thermodynamics, & Kinetics, Pearson, Prentice Hall, EE.UU., 2013.
- Anatoly, I. Burshtein. (2005). Introduction to thermodynamics and kinetic theory of gases. 2da Ed., Wiley-VCH, Winheim, Alemania.
- Francis W. Sears. Introducción a la Termodinámica, teoría cinética de los gases y mecánica estadística. Ed. Reverté. 1ra. Edición, 1959.
- Francis W. Sears and Gerhard L. Salinger, Termodinámica, teoría cinética de los gases y mecánica estadística, 2da. Edición. Ed. Reverté, 1978.
- Widom, B. (2002). Statistical Mechanics, a concise introduction for chemists. Cambridge University Press. Cambridge.
- Ralph E. (1976). Weston Jr & Harold A. Schawrz, Cinética Química, Ed. Alhambra.
- Jammer, M. (1996). The conceptual development of quantum mechanics, Mc Graw-Hill Inc., New York.
- Adamson, A & Gast, A. (1997). Physical chemistry of surfaces, 6Ed, J. Wiley and Sons, New York.

## El autor

El Dr. Alberto L. Capparelli se recibió como Licenciado en Ciencias Químicas (12/1970) y alcanzó el grado de Doctor en Ciencias Químicas (12/1972) otorgados por la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Sus trabajos de investigación se centran en el campo de la Fisicoquímica en general, de la cinética química, fotoquímica y fotofísica en fase líquida en sistemas de interés biológico y ambiental. Ha publicado más de 90 trabajos de investigación en revistas con arbitraje internacional (Journal of Physical Chemistry, Journal of Photochemistry and Photobiology, Photochemistry and Photobiological Sciences, Autoimmunity, International Journal of Hydrogen Energy, etc), un libro sobre "Fisicoquímica Básica, EDULP (E-Book), 100 comunicaciones científicas en reuniones nacionales e internacionales y 30 conferencias en universidades nacionales, extranjeras y reuniones científicas. Ha dictado 30 cursos de posgrado en su especialidad, fue director de 15 proyectos de investigación nacionales y de cooperación internacional financiados por CONICET, ANPCyT, DAAD-SECyT, UNLP, Fundación Antorchas, PME (ANPCyT), entre otros. Ha dirigido 11 tesis doctorales, fue Asesor Científico de otros dos tesis del mismo nivel y director de 3 tesis de magister en el exterior, así como de investigadores de carrera del CONICET, CIC y dos becarios en el programa de la Third World Academy of Sciences (TWAS).

Desde julio de 2015 es Profesor Emérito de la UNLP. Fue Profesor Titular (Dedicación Simple) desde 1983 y 1987 con Dedicación Exclusiva desde 1987 hasta julio de 2015 en la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP en distintos cursos de Fisicoquímica. Actualmente es Profesor Titular (DS) de Fisicoquímica en la misma unidad académica. Se desempeñó como Investigador Principal del CONICET hasta julio de 2015. Fue Coordinador Nacional en Ciencias Químicas en el marco del Programa FOMEC, SPU. Es Coordinador Titular por Argentina en la Comisión de Apoyo al Desarrollo de Ciencia y Tecnología de la RECYT-MERCOSUR. Fue miembro de la Comisión en Ciencias Químicas de la CIC y del CONICET. Actuó como Consejero Académico de la Facultad de Ciencias Exactas, Profesor a cargo del Departamento de Química de esa unidad académica en distintas oportunidades, evaluador de proyectos de investigación ingreso y promoción a carrera del investigador, de becarios, del CONICET, ANPCyT, PEDECIBA (Uruguay). Ha sido Jurado de más de 30 concursos de Profesores en Fisicoquímica y de más de numerosas tesis de doctorado (30) y de 11 tesis de magister en el país y el exterior.

Entre 2003 y 2009 fue Vicedirector del Instituto de Investigaciones Teóricas y Aplicadas (INIFTA).

En 2012 fue distinguido con el Premio Hans J. Schumacher a la trayectoria en el campo de la Fisicoquímica otorgado por la Asociación Química Argentina.

Capparelli, Alberto

Tópicos de fisicoquímica / Alberto Capparelli. - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2017.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-950-34-1555-9

1. Estructura. 2. Cinética Química. I. Título.  
CDD 539.14

Diseño de tapa: Dirección de Comunicación Visual de la UNLP

Universidad Nacional de La Plata – Editorial de la Universidad de La Plata

47 N.º 380 / La Plata B1900AJP / Buenos Aires, Argentina

+54 221 427 3992 / 427 4898

edulp.editorial@gmail.com

www.editorial.unlp.edu.ar

Edupl integra la Red de Editoriales Universitarias Nacionales (REUN)

Primera edición, 2017

ISBN 978-950-34-1555-9

© 2017 - Edulp

FACULTAD DE  
CIENCIAS EXACTAS

**e**  
exactas



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA