
QUÍMICA

**BACHILLERATO
INTERNACIONAL**

Estructura de la Materia

Prof. Jorge Rojo Carrascosa

Índice general

1. ESTRUCTURA DE LA MATERIA	2
1.1. ESPECTROS ATÓMICOS	3
1.2. LA NUEVA FÍSICA	4
1.2.1. LA TEORÍA CUÁNTICA	4
1.2.2. EL EFECTO FOTOELÉCTRICO	4
1.2.3. EFECTO COMPTON	5
1.2.4. DUALIDAD ONDA-CORPÚSCULO	5
1.3. EL MÓDELO CUÁNTICO DE BOHR	5
1.4. MODELO MECANOCUÁNTICO	7
1.5. ANEXOS	9
1.5.1. ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO	9
1.5.2. ORBITALES ATÓMICOS	9
1.5.3. PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE	10
1.5.4. ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER	10
1.6. PROBLEMAS RESUELTOS	12

Capítulo 1

ESTRUCTURA DE LA MATERIA

Aunque los experimentos de Faraday sobre la electrolisis en 1830 sugirieron que el átomo estaba compuesto por cierto tipo de partículas, no fue hasta finales del siglo XIX cuando se comprobó la divisibilidad del átomo y su naturaleza eléctrica. Estos avances llegaron con el estudio de las descargas eléctricas sobre tubos de vacío, la radioactividad y los espectros atómicos. Así, los rayos canales descubiertos en 1886 por Goldstein, el descubrimiento de los rayos catódicos en 1895 posteriormente identificados por J.J. Thomson como unas partículas cargadas a las que denominó **electrones**; la radiactividad natural descubierta por Becquerel (1896), la cual permitió demostrar que todos los elementos químicos tenían algo en común (partículas positivas, α , partículas negativas, β , y radiación de muy alta energía γ) o el análisis espectroscópico descubierto por Bunsen en 1860 y mejorado por Balmer en 1885, trajeron consigo los primeros intentos por modelar al gran desconocido, **el ÁTOMO**.

El primer *modelo atómico* fue propuesto por *Thomson*, en él, el átomo estaba constituido por una distribución continua de cargas positivas y negativas, siendo las positivas las que tendrían mayor masa dentro del átomo y como consecuencia, mayor volumen. En este *plum-pudding* las cargas positivas estarían repartidas por todo el átomo y las negativas se encontrarían en unas posiciones fijas pero en número suficiente para que el conjunto resultara neutro. De esta forma este modelo explicaba la formación de iones positivos o negativos, la electricidad estática y la corriente eléctrica.

Rutherford, comprobando la validez del modelo de Thomson bombardeando con partículas α procedentes del Radio una lamina de Au, da una nueva interpretación para el átomo. En el *modelo nuclear de Rutherford* la totalidad de la carga positiva se

encontraba en un núcleo central y los electrones giraban alrededor de él para no caer sobre él por atracción eléctrica. Sin embargo, este modelo estaba en contradicción con las leyes del electromagnetismo clásico, ya que el electrón al girar debería emitir energía radiante, perdiendo energía y cayendo sobre el núcleo. De igual forma, no fue capaz de explicar los espectros atómicos, puesto que la energía podía tomar cualquier valor.

1.1. ESPECTROS ATÓMICOS

La luz o radiación electromagnética se propaga en el vacío a una velocidad c igual a $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$. En el espectro visible, el azul posee mayor frecuencia ν , y el rojo, la menor, por tanto recordando la relación entre frecuencia y longitud de onda, $\lambda = \frac{c}{\nu}$, la λ del rojo será mayor que la del azul. Ver diagrama del espectro electromagnético, 1.5.1.

Cuando un elemento, en estado gaseoso, se calienta o se excita por medio de una descarga eléctrica, emite una radiación que constituye su *espectro atómico de emisión*. Estos espectros atómicos no son continuos, presentan rayas luminosas de frecuencias distintas separadas por zonas oscuras. Como cada elemento tiene su propio espectro, éstos sirven para identificar los distintos elementos del sistema periódico.

En los *espectros atómicos de absorción* se incide luz blanca sobre el elemento en estado gaseoso para luego atravesar la radiación de salida por un prisma que la descompone en sus diferentes frecuencias. El espectro obtenido en este caso está formado por el espectro de la luz blanca pero en el que se intercalan unas líneas oscuras que se corresponden con las líneas observadas en el espectro de emisión.

El primer elemento estudiado mediante técnicas espectroscópicas fue el H_2 en 1885. Tras laboriosos cálculos, Balmer, concluyó que las frecuencias de las líneas del espectro de emisión se correspondían con la fórmula:

$$\nu = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Siendo n valores enteros mayores o iguales a 3 y R una constante. Sin embargo, los intentos por deducir teóricamente esta fórmula fracasaron.

Además de los espectros atómicos existen también los espectros moleculares o de bandas. Las moléculas son más complejas que los átomos, tienen muchos estados energéticos y dos movimientos, la rotación y la vibración. Estos aspectos generan espectros electrónicos, vibracionales y rotacionales.

1.2. LA NUEVA FÍSICA

Desde el siglo XVIII hubo un fuerte debate sobre la naturaleza ondulatoria o corpuscular de la luz con Huygens y Newton a la cabeza de cada teoría respectivamente. Según la teoría ondulatoria se explicaban los fenómenos de propagación, reflexión, refracción, doble refracción, las interferencias (Young) o la polarización (Fresnel); mientras que con la teoría corpuscular, tan sólo se explicaban los fenómenos de la reflexión y la refracción. La demostración teórica de Maxwell (1873) en la que un circuito oscilante debía radiar ondas electromagnéticas, corroborado por Hertz (1887) siendo la velocidad de éstas c , hicieron caer en la oscuridad la teoría corpuscular de Newton.

Sin embargo, a principios del S.XX, nuevos fenómenos experimentales dieron un giro inesperado. La teoría cuántica de la luz, el efecto fotoeléctrico o el efecto Compton abogaron por una vuelta a la teoría de Newton.

1.2.1. LA TEORÍA CUÁNTICA

Ésta fue establecida por Planck cuando estudiaba la luz emitida por la materia al calentarse. Para Planck la energía de las ondas electromagnéticas no es divisible indefinidamente sino que se radia en unidades pequeñas de energía denominadas **cuantos**, siendo la energía de cada cuanto proporcional a la frecuencia de la radiación. Por tanto, la radiación emitida o absorbida por un cuerpo sólo puede ser un número entero de cuantos.

$$E = h\nu$$

Donde $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ la constante de Planck.

1.2.2. EL EFECTO FOTOELÉCTRICO

Consiste en la emisión de electrones de superficies metálicas cuando incide sobre ellas luz ultravioleta, generando de esta forma corriente eléctrica. La luz cede energía a los electrones del metal, sin embargo no se emitirán electrones hasta que se supere una energía umbral ν_0 que se corresponde con el trabajo de extracción de los electrones del metal, la energía sobrante se emplea en aumentar la energía cinética de los electrones extraídos.

$$E_{\text{fotón}} = W_{\text{extracción}} + E_c$$

$$h\nu = h\nu_0 + E_c$$

Esta experiencia fue explicada por Einstein suponiendo que la luz estaba formada por partículas denominadas **fotones**, cuya energía venía dada por la hipótesis de Planck, $E = h\nu$, siendo h la constante de Planck.

1.2.3. EFECTO COMPTON

Experiencia en la que se hace chocar una radiación EM de una determinada λ con una sustancia que tenga electrones en movilidad. El resultado de este choque produce que el electrón salga despedido con una cierta velocidad y que la radiación electromagnética cambien tanto en dirección como en λ .

1.2.4. DUALIDAD ONDA-CORPÚSCULO

En 1924, Louis de Broglie en su tesis doctoral, propuso que esta dualidad onda-corpúsculo de la luz era extensible a cualquier partícula material. Utilizando la ecuación de Planck, $E = h\nu$, y de Einstein, $E = mc^2$, se obtendría la onda que lleva asociada el electrón.

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

siendo m y v la masa y la velocidad del electrón y p el momento lineal de la partícula.

1.3. EL MÓDELO CUÁNTICO DE BOHR

Niels Bohr, en 1913, explicó el espectro del átomo de hidrógeno al aplicar la teoría cuántica de Planck al modelo de Rutherford. La visión de Bohr del átomo se fraguó en una idea, **el átomo estaba cuantizado**, esto es, sólo podía tener ciertas cantidades de energía permitidas. Los postulados de su modelo son:

1. El electrón gira alrededor del núcleo en órbitas circulares sin emitir energía radiante, en ellas los electrones poseen una energía determinada. Al girar el electrón la fuerza eléctrica se iguala a la centrípeta.

$$f_e = f_c \rightarrow \frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

2. Sólo son posibles (o estables) aquellas órbitas en las que el electrón tiene un momento angular, $L = mvr$, múltiplo entero de $h/2\pi$.

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \rightarrow r = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} n^2 = a_0 n^2 \quad \text{con } a_0 = cte = 0,529 \text{ \AA}$$

Siendo $n = 1, 2, 3, \dots$ se obtienen los radios de las órbitas permitidas. Con $n = 1$ tenemos la órbita de menor radio, en ella el electrón posee la menor energía potencial, El estado fundamental (más estable) del hidrógeno corresponde al electrón en la primera órbita.

3. La energía liberada al caer un electrón desde una órbita a otra de menor energía se emite en forma de fotón, cuya frecuencia viene dada por la ecuación de Planck. $\Delta E = E_i - E_f = h\nu$.

Si calculamos la energía total del electrón (cinética más potencial), ésta nos quedará en función del valor n :

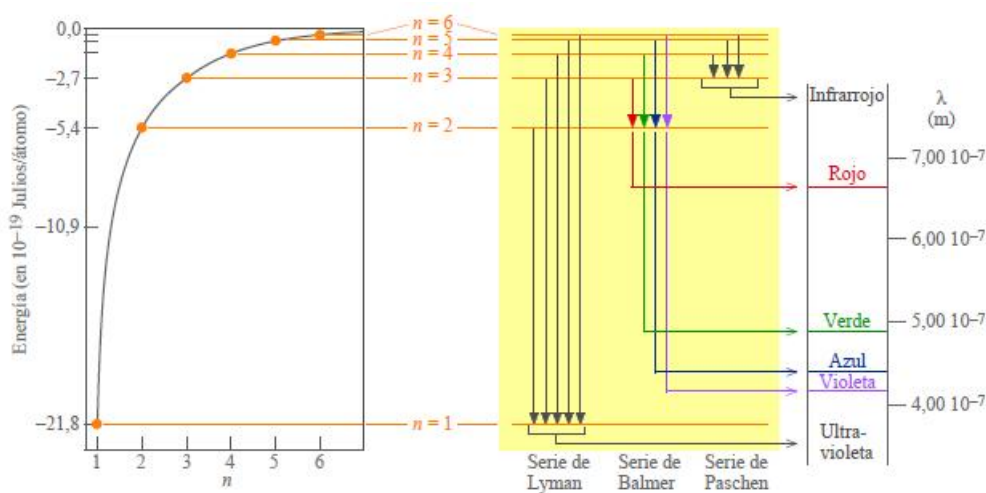
$$E = -\frac{R_H}{n^2}$$

Como podemos ver, el valor de la energía disminuye cuanto menor es el nivel energético, n . La diferencia entre dos niveles energéticos nos proporciona la energía del fotón saliente,

$$E = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Siendo R , la constante de Rydberg. Esta ecuación es la misma que calculó Balmer cuando el electrón cae desde una órbita superior a la órbita segunda, $n=2$.

Sin embargo, este modelo sólo se pudo aplicar al átomo de hidrógeno y átomos monoeléctricos, además el segundo postulado era más que arbitrario.



Energía de las orbitas y series espectrales

1.4. MODELO MECANOCUÁNTICO

Confirmada la hipótesis de De Broglie (dualidad onda corpúsculo) para los electrones, Erwin Schrödinger (1926) desarrolló la mecánica ondulatoria para el estudio del comportamiento de los electrones en los átomos, lo que dio lugar, junto a las aportaciones de Werner Heisenberg y Paul Dirac, a la **mecánica cuántica**. La ecuación de Schrödinger describe el comportamiento y la energía de las partículas subatómicas, su resolución da lugar a una serie de funciones de onda Ψ (cuyo cuadrado da las probabilidades de distribución de los electrones) para los diferentes niveles energéticos que se denominan **orbitales atómicos**. Para describir estos orbitales se utilizan tres números cuánticos, n, l, m_l , es decir, cada trío de estos números representa un orbital. Las características de cada número cuántico son:

- Número cuántico principal, n , puede tomar valores $1, 2, 3, \dots$, representa el nivel energético dónde se encuentra el electrón y el tamaño del orbital. Cuanto mayor es n , el electrón tiene mayor energía y es más fácil arrancarlo, ya que la región de mayor densidad electrónica se encuentra a mayor distancia del núcleo. Estos niveles se corresponden con las capas estudiadas el año pasado, $n = 1 \rightarrow \text{capa K}$, $n = 2 \rightarrow \text{capa L}$, $n = 3 \rightarrow \text{capa M}$, $\dots$. El número de orbitales situado en un mismo nivel energético es igual a n^2 .
- Número cuántico azimutal o secundario o de momento angular, l , toma valores desde $0, 1, 2, \dots, (n-1)$. Representa la forma del orbital y el subnivel energético en donde está el orbital, su valor se representa mediante letras, $l = 0$ (orbital s (sharp)), $l = 1$ (orbital p (principal)), $l = 2$ (orbital d (difuse)), $l = 3$ (orbital f (fundamental)), $\dots$. Este tipo de notación se conoce como notación espectral.
- Número cuántico magnético, m_l , describe la orientación del orbital en el espacio y puede tomar los valores $-l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$. Para cada valor de l existen $(2l + 1)$ valores de m_l . Los orbitales con igual n y l se dice que están degenerados, esto es, que tienen igual Energía. Ver diagrama de orbitales atómicos con $n=3$, 1.5.2

Con el desarrollo de las técnicas espectroscópicas, se observó como se desdoblaban las líneas espectrales de un átomo al introducirlo en un campo magnético (efecto Zeeman). Su estudio dio lugar a otro número cuántico correspondiente al giro del electrón sobre su propio eje denominado número cuántico de spin, m_s . Los valores que puede tomar son $+1/2$ y $-1/2$. Por tanto, el número máximo de electrones por nivel es $2n^2$.

Finalmente, para realizar la distribución electrónica hay que tener en cuenta tres principios fundamentales:

- El *principio de exclusión de Pauli* nos dice que en un sistema cuántico (átomo o molécula) no pueden existir dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales. De ahí, que un orbital solamente puede ocuparse con dos electrones, los cuales comparten 3 números cuánticos (los correspondientes al orbital) y difieren en el número cuántico de spin.
- El *principio de máxima multiplicidad de Hund* demuestra que para orbitales de igual energía ($p, d, f, \dots$), los electrones tienden a estar desapareados manteniendo spines paralelos mientras queden orbitales libres.
- La distribución electrónica de un elemento en su estado fundamental viene dado por el *principio de Aufbau*, esto es, los electrones entran en el átomo en los distintos orbitales de energía ocupando primero los de menor energía. Al irse llenando los orbitales por los electrones, la repulsión que se genera por la mayor densidad electrónica modifica la energía de los orbitales, ésta disminuye y se estabilizan. El diagrama de Moeller nos da el orden de energía de los orbitales,

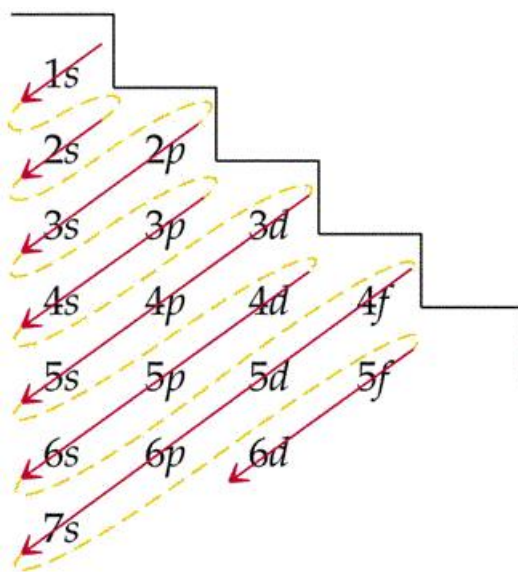
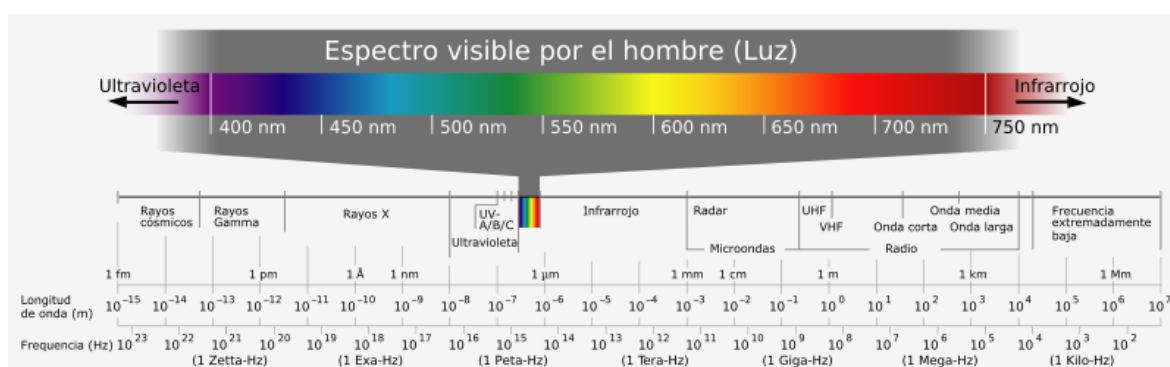


Figura 1.1: Diagrama de Moeller

1.5. ANEXOS

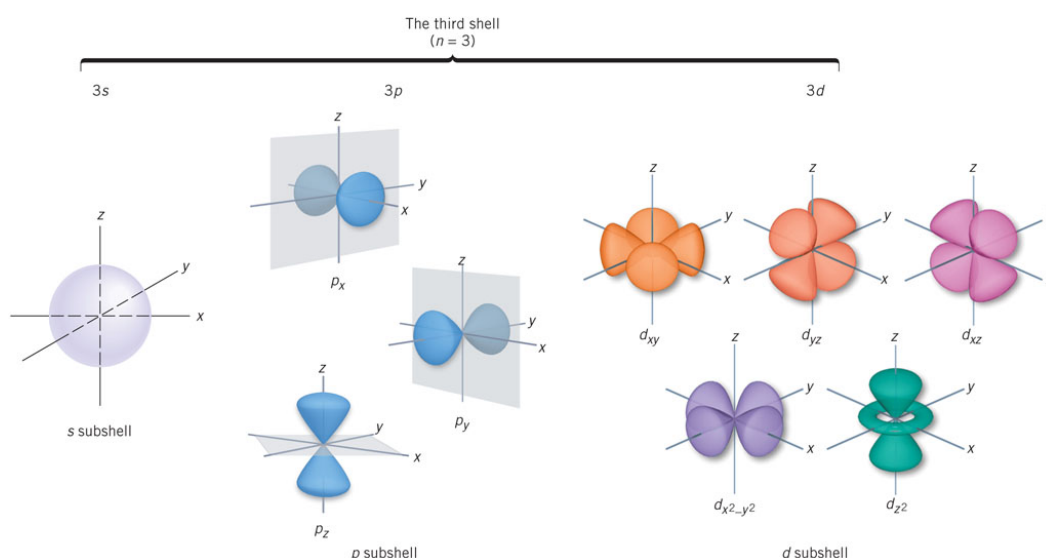
1.5.1. ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

Las radiaciones electromagnéticas están formadas por ondas y estas tienen una energía determinada. La distribución energética de todas las ondas se conoce con el nombre de espectro electromagnético. El rango energético es muy amplio y se suelen distinguir distintas zonas dentro de él.



1.5.2. ORBITALES ATÓMICOS

La forma, geometría y orientación para los posibles orbitales del número cuántico principal $n=3$ quedan representados en la siguiente figura. Podemos observar la forma esférica del orbital s , las lobulares de los orbitales p y d y además, la dirección espacial de estos últimos.



1.5.3. PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE

Este principio enunciado por Heisenberg en 1927 provoca la incertidumbre mecánica a nivel microscópico. Al estudiar cualquier fenómeno mecánico en el macrocosmos podemos deducir y describir la trayectoria, esto es, conocer la posición y la velocidad de manera exacta y simultánea. Sin embargo, en el microcosmos para deducir estas variables hay que observar los electrones o las partículas de estudio. Cuando se realiza esto, de igual forma que cuando uno mira en el microscopio para ver una célula, se tiene que utilizar herramientas apropiadas, en estos casos se emplea luz de longitud de onda menor que las dimensiones de la partícula.

Como hemos visto por el efecto Compton, al iluminar con luz un electrón, los fotones pueden chocar contra la partícula y alterar la velocidad o la posición de ésta. Por tanto, la determinación simultánea y exacta de la posición y velocidad, esto es, la trayectoria, es imposible.

De esta forma, el modelo de Bohr o su actualización por Sommerfeld era inviable.

El principio de incertidumbre demuestra este hecho, pero no sólo para la posición y la velocidad, sino para cualquier par de variables mecánicas conjugadas como el tiempo y la energía.

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

1.5.4. ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

Con esta ecuación, formulada por Erwin Schrödinger en 1925, se describe el comportamiento de partículas pequeñas como el electrón. Ésta, es similar a las que se utilizan en mecánica para el estudio de las ondas estacionarias pero teniendo en cuenta la naturaleza dual del electrón, ya que, junto a la masa del mismo aparece la llamada función de ondas, Ψ , que puede considerarse como la amplitud de la onda electrónica.

Para que una onda sea estacionaria la longitud de la órbita debe ser múltiplo entero de la longitud de onda electrónica, esto es,

$$2\pi r = n\lambda \quad \text{sabiendo} \quad \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

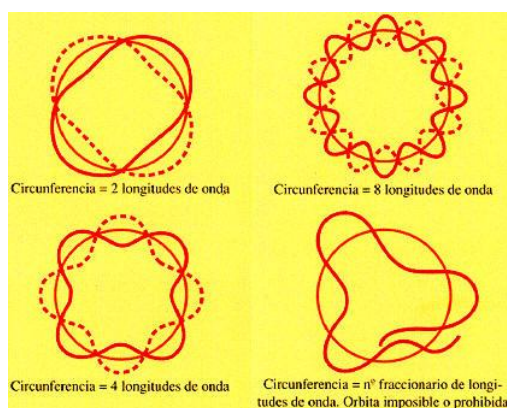


Figura 1.2: Ondas electrónicas estacionarias

Una onda en mecánica se describe mediante la ecuación de ondas, así, para una onda monodimensional:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\Psi = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{h^2}m^2v^2\Psi = 0$$

$$\text{Teniendo } E_T = E_p + E_c \rightarrow \frac{1}{2}mv^2 = E_T - E_p$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\Psi = 0$$

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

La solución de Ψ depende de ciertos números enteros (números cuánticos) y como la expresión que da la Energía también viene en función de números enteros, resulta que la energía está cuantizada, siendo permitidos únicamente ciertos valores. Por tanto, la solución de la ecuación de Schrödinger aparece como una función de onda, Ψ , que no depende de la posición ni de la velocidad exacta del electrón. En cambio, $|\Psi|^2$, da la probabilidad de encontrar el electrón en un lugar determinado. En el ámbito microscópico, el conocimiento es probabilístico.

1.6. PROBLEMAS RESUELTOS

1. Una radiación de 300 nm que incide sobre una lámina de cinc es capaz de provocar la emisión de electrones con una energía cinética de $9,9 \cdot 10^{-20} \text{ J}$. Determina la frecuencia y energía umbrales. Datos: $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Es una aplicación directa del efecto fotoeléctrico. La energía de la radiación incidente se invierte en arrancar los electrones del Zinc y en adquirir los electrones una cierta energía cinética. Hallamos la energía de la radiación incidente mediante la ley de Planck,

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = 6,62 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

el cálculo de la energía y frecuencia umbral viene dado por la resta,

$$E_{\text{fotón}} = W_{\text{extracción}} + E_c \Rightarrow W_{\text{extracción}} = E_{\text{umbral}} = 5,63 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\nu_{\text{umbral}} = \frac{E_{\text{umbral}}}{h} = 8,5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

2. Dados los valores de números cuánticos: (4,2,3,-1/2); (3,2,1,1/2); (2,0,-1,1/2); y (1,0,0,1/2):
- a) Indique cuáles de ellos no están permitidos.
 - b) Indique el orbital en el que se encontrarían los electrones definidos por los valores de los números cuánticos permitidos.
- a) Para resolver este apartado hay que tener en cuenta las reglas de selección de los números cuánticos. Así, teniendo en cuenta que el valor de $n = 0, 1, 2, \dots$, $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$ y que $m_s = \pm \frac{1}{2}$, tenemos que para los cuartetos dados, el primero y el tercero no cumplen con las reglas y por tanto, no están permitidos.
- b) El orbital en el que se encuentra el electrón para el segundo cuarteto es el $3d_1$ y el del cuarto, el $1s$. Recordar que el orbital está definido por los tres primeros números cuanticos, los cuales dan la energía del orbital, la forma y la dirección.
3. Una radiación verde monocromática de longitud de onda 570 nm incide sobre un átomo de hidrógeno. Calcula la energía de un fotón y de un mol de fotones. Compárala con la de las transiciones electrónicas responsables de la primera y segunda líneas de Balmer. Datos: $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ fotones/mol}$; $R_H = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$.

Mediante la Ley de Planck calculamos la energía del fotón y la de un mol,

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = 3,48 \cdot 10^{-19} \text{ J/fotón} \Rightarrow E_{mol=2,1 \cdot 10^5} \text{ J/mol}$$

Las primeras transiciones de Balmer se corresponden con las transiciones electrónicas que van desde la órbita $n=3$ a $n=2$ (primera línea) y $n=4$ a $n=2$ (segunda línea). Calculando la energía de estas líneas,

$$E_{3 \rightarrow 2} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 3,03 \cdot 10^{-19}$$

$$E_{4 \rightarrow 2} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 4,09 \cdot 10^{-19}$$

observamos que la energía del fotón que incide sobre el hidrógeno está comprendida entre ambas líneas.

4. Al someter electrones a una diferencia de potencial de $4 \cdot 10^4$ se consigue acelerarlos hasta alcanzar una velocidad de $4,32 \cdot 10^6 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$.

- a) Calcula la longitud de onda de los electrones.
- b) La imagen obtenida, ¿se verá en color? ¿Por qué?

Datos: $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$; $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.

- a) Haciendo uso de la hipótesis de De Broglie que relaciona la cantidad de movimiento de un cuerpo material con la onda asociada a ese movimiento,

$$\lambda = \frac{h}{mv} = 6,06 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 60,6 \text{ nm}$$

Donde la velocidad se ha llevado a unidades del sistema internacional.

- b) La longitud de onda hallada no cae dentro del visible, se encuentra dentro del rango de luz ultravioleta, por tanto, no se verá la imagen en color.
5. Considere las configuraciones electrónicas en el estado fundamental:

- 1) $1s^2 2s^2 2p^7$
- 2) $1s^2 2s^3$
- 3) $1s^2 2s^2 2p^5$
- 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

- a) Razone cuáles cumplen el principio de exclusión de Pauli.
- b) Deduzca el estado de oxidación más probable de los elementos cuya configuración sea correcta.
- a) El principio de exclusión de Pauli expresa que *como máximo, un orbital sólo puede estar ocupado por dos electrones y estos con distinto número cuántico de spin*. Por tanto,
 - 1) Configuración electrónica incorrecta. El orbital p , formado por tres orbitales p (uno en cada dirección del espacio), sólo puede estar ocupado por 6 electrones.
 - 2) Configuración electrónica incorrecta. El orbital s sólo admite 2 electrones.
 - 3) Configuración electrónica correcta.
 - 4) Configuración electrónica correcta.
- b) El estado de oxidación de la tercera configuración electrónica será -1 , ya que aceptará un electrón para formar una configuración electrónica más estable con la capa completa, es decir, la configuración de gas noble.

El estado de oxidación de la cuarta configuración electrónica será, por el contrario, $+1$. En este caso, el elemento será donante de un electrón para formar una configuración electrónica de capa completa.