

UNIDAD Nº 2: ESTRUCTURA ATÓMICA Y MOLECULAR

2.1 INTRODUCCIÓN

2.1.1 CONTENIDOS TEÓRICOS

Fundamentos de Mecánica Cuántica. Aplicación computacional de la mecánica cuántica. Espectroscopia. Átomo hidrogenoide. Átomos polielectrónicos. Propiedades periódicas. Uniones químicas covalentes: modelo de Lewis, enlaces de valencia y orbitales moleculares.

2.1.2 RESUMEN DE LOS CONTENIDOS

2.1.2.1 Mecánica Cuántica

La Mecánica Cuántica lleva ese nombre porque se originó a partir del concepto de que la energía puede ser transferida entre sistemas (átomos, moléculas) solamente en cantidades discretas (llamadas cuantos). La idea de la cuantización fue introducida por el físico alemán Max Planck en 1900, para explicar resultados experimentales de la radiación de un cuerpo negro que no se podían interpretar en base a la Física Clásica. A partir de esta hipótesis, Bohr desarrolló en 1913 el primer modelo exitoso del átomo de hidrógeno. Sin embargo, el modelo de Bohr no fue capaz de explicar las propiedades de átomos polielectrónicos ni la naturaleza del enlace químico, por lo cual recién en la década de 1920 se desarrolló la teoría cuántica actualmente utilizada.

La teoría cuántica involucró una revisión total de muchos conceptos de la Física Clásica. Algunas de las ideas más revolucionarias fueron:

1) La **dualidad onda-partícula** propuesta por de Broglie. Significa que cada partícula tiene asociada con ella una onda. La longitud de onda, λ , depende del momento lineal p (masa \times velocidad):

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1)$$

donde h es una constante fundamental, llamada constante de Planck, cuyo valor es $6,626 \times 10^{-34}$ J s.

2) El **principio de incertidumbre** propuesto por W. Heisenberg en 1926, dice que, si la incerteza en la posición de una partícula es Δx y la incerteza en el momento es Δp , el producto de ambas magnitudes debe satisfacer la relación:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad (2)$$

Este principio implica que existe un límite a la precisión con la cual se pueden determinar simultáneamente la posición y el momento de una partícula. En otras palabras: contrariamente a lo que sucede al considerar la mecánica clásica, la trayectoria de una partícula no puede definirse exactamente en mecánica cuántica. Una consecuencia de ello es que en un sistema de varias partículas idénticas (por ejemplo, los electrones en un átomo) cuya posición evoluciona con el tiempo, no es posible distinguir *cuál* es cada uno de los electrones.

Existen dos formulaciones matemáticas distintas pero equivalentes de la Mecánica Cuántica: la ondulatoria, propuesta por Schrödinger, y la matricial, propuesta por Heisenberg; ambas en 1926. En la formulación de Schrödinger (la más utilizada en Química) la ecuación fundamental para estudiar una partícula de masa m que se mueve en una dirección con energía potencial $V(x)$ es la **ecuación de ondas**:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (3)$$

Esta ecuación, una vez resuelta, permite encontrar los valores permitidos de la energía E , llamados niveles de energía y la función $\psi(x)$, llamada **función de onda**. La función de onda contiene información acerca de la probabilidad de encontrar al sistema en una dada configuración. Por ejemplo, en el caso de una partícula, el cuadrado de la función de onda, $[\psi(x_0)]^2$ nos da la probabilidad de encontrar la partícula en la posición x_0 . Lamentablemente, esta ecuación tiene solución exacta analítica (es decir, que puede obtenerse una expresión matemática para la solución que es posible calcular simplemente con lápiz y papel), solamente para átomos que contienen un solo electrón, como el hidrógeno. Para el resto de los sistemas de interés en química, la ecuación se puede resolver aproximadamente con el auxilio de programas computacionales.

2.1.2.2 Aplicación computacional de la mecánica cuántica

Los cálculos computacionales, basados en la resolución aproximada de la ecuación de Schrödinger, son de gran utilidad en la actualidad para predecir y/o modelar sistemas a escala molecular. Estos han evolucionado rápidamente y hoy se pueden hacer cálculos inimaginables hace treinta años, gracias al avance en *software* y *hardware* de estas últimas décadas. Las complicaciones que aparecen en los cálculos al tener que considerar la repulsión entre los electrones, y el gran número de estos, son tales que el uso de computadoras es imprescindible.

Los métodos de estructura electrónica utilizan las ecuaciones de la Mecánica Cuántica como base. Se determinan energías y otras propiedades resolviendo la ecuación de Schrödinger. Los distintos métodos de estructura electrónica se caracterizan por los niveles de aproximación que realizan. Se los clasifica en:

1. Métodos *ab initio*: Son métodos derivados directamente de principios teóricos, sin la inclusión de datos experimentales.
2. Métodos semiempíricos: utilizan parámetros derivados de resultados experimentales para simplificar los cálculos.

La elección de un método depende de la disponibilidad de recursos computacionales y de la calidad de soluciones requeridas. Un cálculo *ab initio* de la función de onda para una molécula de tamaño medio puede requerir la evaluación de 10^6 integrales. En los métodos semiempíricos se realizan aproximaciones en las que se desprecian determinadas integrales. Los conocimientos con que se cuenta actualmente permiten determinar de antemano que ciertas integrales tomarán valores muy pequeños; por eso en algunas aproximaciones estas integrales no se tienen en cuenta (algunas de las que corresponden a átomos muy alejados, por

ejemplo) y otras se estiman sobre la base de resultados experimentales. Esto hace que estos métodos requieran menor esfuerzo (tiempo) computacional que los *ab initio*.

¿Qué información podemos obtener de la realización de estos cálculos? Es posible determinar valores de energía correspondientes a una dada configuración (geometría) molecular. Esto nos permite, por ejemplo, determinar cuáles son las geometrías de mínima energía, que serán las más probables. A modo de ejemplo, podemos mostrar la curva que se obtiene graficando la energía en función de la distancia interatómica para la molécula de H_2 .

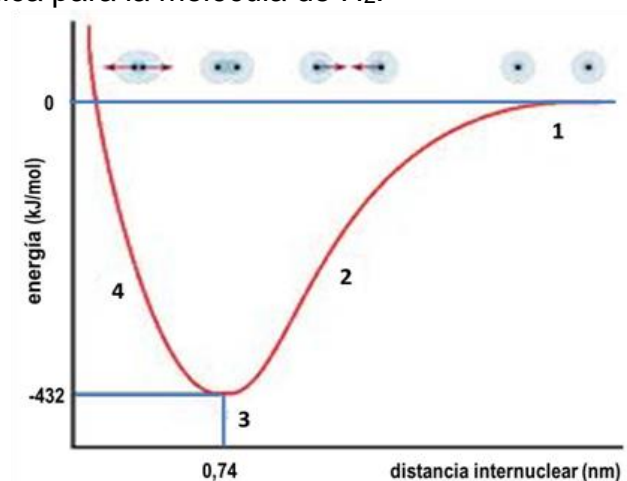


Figura 1. Curva de energía en función de la distancia interatómica para el H_2 .

Por otro lado, también obtenemos la función de onda, que nos permite conocer las probabilidades asociadas a encontrar un electrón, con lo cual es posible acceder al conocimiento de muchas propiedades moleculares. Las propiedades del estado fundamental nos pueden permitir comprender, por ejemplo, la reactividad de una especie química, y como también es posible obtener propiedades de estados excitados, se podría obtener información acerca de la interacción entre una molécula y luz.

2.1.2.3 Espectroscopia

La espectroscopia es la disciplina científica que se ocupa de estudiar la interacción de la materia con la luz (radiación electromagnética).

En las ciencias naturales la espectroscopia es fundamental, porque los fenómenos de interacción con radiación son sumamente importantes en la naturaleza, a modo de ejemplo, podemos mencionar la fotosíntesis. Sin embargo, además de esto, los químicos emplean la espectroscopia en muchos casos como herramienta en sus investigaciones. Se puede ver, por ejemplo, si una sustancia está presente o no en un dado sistema, observando como el mismo interactúa con radiación, e incluso, veremos más adelante, como este tipo de mediciones puede además ser muy útil para cuantificar especies químicas en una muestra.

La espectroscopia jugó un rol clave en el desarrollo de la mecánica cuántica. Los distintos tipos de radiación electromagnética se muestran en la Figura 2:

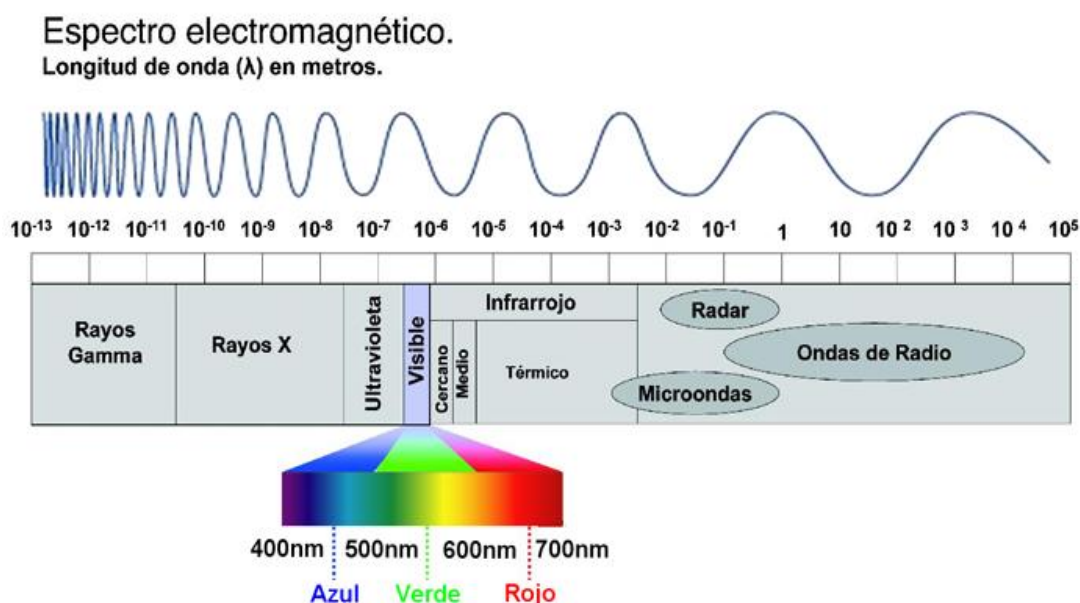


Figura 2. Espectro de la radiación electromagnética.

La teoría cuántica permite demostrar que el cambio energético asociado con la transición de un átomo o molécula entre dos niveles de energía debe ser igual a $\Delta E = h\nu$, donde ν es la frecuencia de la luz absorbida o emitida en la transición, que puede ser medida experimentalmente. La frecuencia se relaciona con la longitud de onda (λ) según la siguiente ecuación:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (4)$$

donde c es la velocidad de la luz.

Un átomo o una molécula pueden absorber un fotón (o cuanto de luz) para pasar a un estado de mayor energía. El nivel fundamental es el que posee la energía más baja posible; los restantes se denominan estados excitados. Para pasar del estado fundamental a un estado excitado, la energía del fotón debe coincidir con la diferencia de energía entre ambos estados. A su vez, un estado excitado puede pasar a un estado de menor energía emitiendo un fotón cuya energía será igual a la diferencia de energía entre ambos estados.

Los estados excitados posibles dependen de los grados de libertad² correspondientes a una dada molécula. Por ejemplo, una molécula de más de 2 átomos puede vibrar y rotar además de trasladarse. Al absorber luz, dependiendo de la energía del fotón absorbido y de otras reglas bastante complejas que exceden el nivel del curso, una molécula puede acceder a estados excitados electrónicos, como

² Se trata de los movimientos independientes (rotaciones, traslaciones, o vibraciones entre átomos) que existen para una molécula en un espacio tres dimensional.

así también vibracionales o rotacionales. La absorción de luz UV-visible, IR, y microondas, da lugar en general a excitaciones electrónicas, vibracionales y rotacionales, respectivamente. En cambio, en el caso de átomos las únicas transiciones que se observan corresponden, en principio, solamente a las de carácter electrónico.

La energía de un fotón está vinculada con su frecuencia y con su longitud de onda a través de las siguientes expresiones:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (5)$$

donde ν es la frecuencia del fotón.

2.1.2.4 El espectro de emisión atómica

Cuando se expone una solución de un ion metálico a la llama de un mechero Bunsen, se observa que la llama cambia de color y que ese color es característico para cada ion metálico. Este experimento, llamado de emisión de llama, ha sido usado como un ensayo cualitativo para detectar la presencia de un ion metálico en una solución. Existe incluso un experimento casero que se puede realizar poniendo un poco de sal de mesa en una cuchara y someténdola al calor de una hornalla. Se observa en este experimento la emisión de luz amarilla, que es debida a átomos de sodio excitados por la energía entregada, que vuelven a su nivel fundamental.

Este experimento se describe como de emisión atómica a pesar de que usa soluciones de iones metálicos. Para entender el origen de este nombre debemos analizar qué sucede en la llama. Cuando una gota de solución dispersada por el nebulizador alcanza la llama se evapora el solvente y los componentes de la solución se transforman en átomos y moléculas en fase gaseosa. Debido a las colisiones de alta energía presentes en la llama (asociados a la alta temperatura de la misma, lo que significa que las partículas poseen una energía cinética elevada) algunos de estos átomos pasan a un estado excitado. Cuando estos átomos en estado excitado vuelven espontáneamente a su estado fundamental, emiten un fotón cuya energía corresponderá a la diferencia de energía entre los dos estados. Es decir:

$$E_e - E_f = E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (6)$$

Donde E_e es la energía del estado excitado y E_f es la energía del estado fundamental.

La Figura 3 ilustra el procedimiento de medida que emplearemos en el laboratorio. La detección de las líneas de emisión se realiza a través del ángulo de difracción que corresponde a distintas longitudes de onda y la observación de línea se realizará a simple vista con la ayuda de un telescopio.

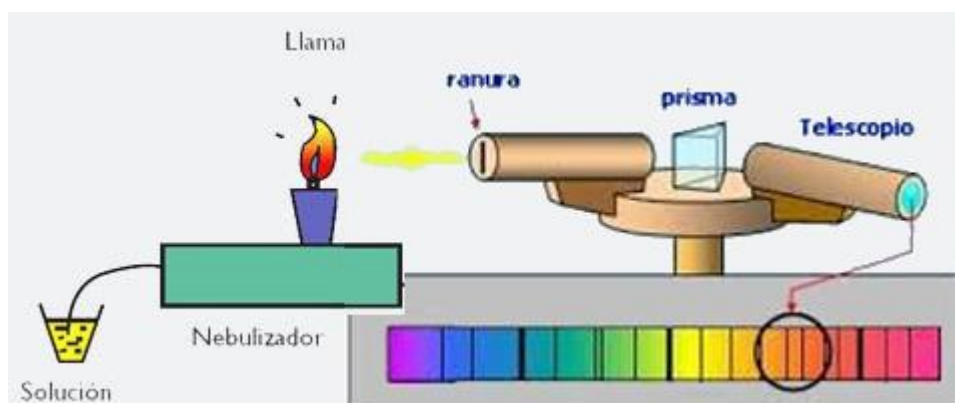


Figura 3. Esquema de un espectroscopio.

2.1.2.5 El espectro de absorción

El espectro de una sustancia indica no sólo las energías a las cuales la muestra absorbe (o emite) radiación (ya sea luz visible o radiación en otra región del espectro electromagnético), sino que además indica *cuánto* absorbe (o emite). Una misma molécula o átomo absorbe luz de diferente frecuencia con distinta *probabilidad*. Cuanto mayor sea esta probabilidad más *intensa* será la absorción (o emisión) de la muestra. Esta probabilidad depende de la longitud de onda de la luz empleada. Se denomina espectro a la intensidad de luz en función de la longitud de onda. El origen de este nombre posiblemente esté relacionado con que el espectro es una manifestación del comportamiento de una especie química, análogamente con la aceptación usual del término espectro como fantasma.

Medición del espectro de absorción en solución

En un experimento de absorción se mide el número de fotones (intensidad de luz) de determinada energía que llega al detector en un intervalo de tiempo dado. La medida se realiza en presencia de la muestra (I_t) y en ausencia de la misma (I_0). El diseño experimental es el siguiente:

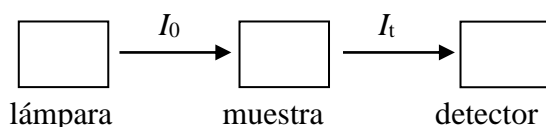


Figura 4. Esquema del diseño experimental para la medida de un espectro de absorción en solución.

En este caso la intensidad de la luz incidente en la muestra es igual a I_0 ya que esta última es la luz que llega al detector en presencia de un blanco, es decir una muestra que no absorbe en la región del espectro de trabajo. Para este propósito se emplea el mismo solvente en el que está disuelta la muestra. La magnitud de I_0 depende del tipo de fuente de luz (lámpara) empleada.

Para determinar los espectros de absorción se emplean dos arreglos experimentales. En el primero se separa la luz emitida por la fuente en distintas longitudes de onda (en realidad intervalos de longitudes de onda) y se selecciona qué fracción incide sobre la muestra. Luego con la ayuda de un detector se registra la luz incidente en ausencia de muestra (I_0) y en presencia de muestra (I_t). Para construir el espectro se repite la medida para distintas longitudes de onda. En los equipos más simples el proceso es manual, pero en equipos más modernos y complejos el proceso es automático. La figura 5 muestra el arreglo experimental.

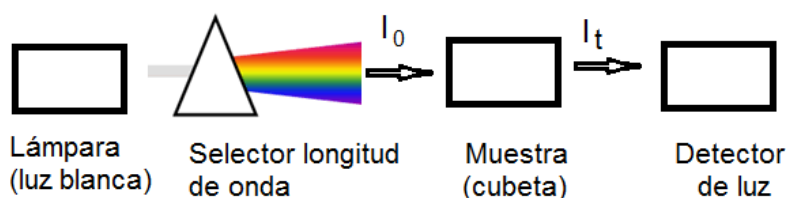


Figura 5. Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro monohaz.

Este arreglo se utiliza en los equipos que trabajan a longitud de onda fija y en los equipos en los que se requiere obtener el espectro con muy alta resolución en la longitud de onda.

El otro arreglo experimental más usado se encuentra en los equipos denominados de "arreglo de diodos" por el tipo de detector que emplea. De este tipo son los equipos que se emplean en el laboratorio. La configuración de estos equipos se muestra en la figura 6.

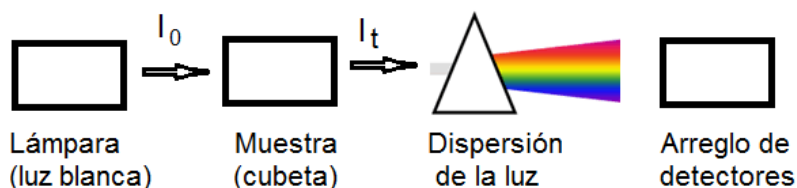


Figura 6. Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro con detector de arreglo de diodos.

Aquí la luz incidente sobre la muestra es blanca y la dispersión ocurre luego de la absorción. La detección de la luz transmitida a distintas longitudes de onda ocurre simultáneamente a través de un arreglo de detectores (diodos). Como la detección es simultánea estos equipos adquieren un espectro mucho más rápidamente. Aquí la resolución en longitud de onda está limitada por la cantidad de diodos en el arreglo.

A continuación, se muestra un esquema del espectrofotómetro de arreglo de diodos disponible en el laboratorio. Este equipo posee un diseño compacto donde se pueden reconocer los mismos componentes que los presentados en el esquema anterior.



Figura 7. Esquema del espectrofotómetro de arreglo de diodos disponible en el laboratorio de alumnos.

En ambos diseños se recoge el valor de la intensidad transmitida en presencia de la muestra (I_t). Este valor se informa relativo a la intensidad de la luz incidente en presencia de un blanco (I_0). Este cociente se denomina **transmitancia**, T :

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (6)$$

Se dice entonces que la luz transmitida por la muestra se mide respecto de un blanco. La transmitancia es un número que varía entre 0 y 1, ya que es la fracción de luz incidente transmitida por la muestra. También se suele informar el $\%T = T \times 100$.

Otro valor que se emplea es la **absorbancia** (A) de una muestra que se define como:

$$A = -\log(T) \quad (7)$$

Tanto T como A dependen de la naturaleza de la especie molecular que absorbe y de la longitud de onda, λ (¿Por qué?). Por esto último se las suele expresar respectivamente como $A(\lambda)$ y $T(\lambda)$.

Dependencia de la absorción con la concentración: ecuación de Lambert-Beer

¿Qué ocurrirá con el espectro de absorción si se varía la concentración de la muestra?

Si se disminuye la concentración de la sustancia que absorbe, la absorbancia $A(\lambda)$ disminuirá ya que el haz de luz se encontrará con menos moléculas en su camino. El mismo razonamiento se puede aplicar para ver qué ocurre al variar el camino que recorre el haz a través de la muestra (también llamado camino óptico): si

la luz recorre una distancia mayor dentro de la solución, tendrá más probabilidad de ser absorbida.

Existe una ecuación que relaciona la absorbancia con la concentración de la especie que absorbe y con el camino óptico. Ésta es conocida como **ecuación de Lambert-Beer** (también conocida como ley de Lambert-Beer):

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)lC \quad (8)$$

donde $\varepsilon(\lambda)$ es una magnitud característica de cada muestra llamada absorptividad molar. $\varepsilon(\lambda)$ aporta la información acerca de cuánto es capaz de absorber la muestra a una dada longitud de onda λ en condiciones de concentración y camino óptico unitarios. Sus unidades son $M^{-1}cm^{-1}$. La variable l es el camino óptico y se expresa en cm. C es la concentración de la especie expresada en moles/litro (M, molar).

Estrictamente, la ecuación (8) sólo es válida cuando la luz es monocromática (de una sola λ). Esto es experimentalmente imposible de lograr, pero sin embargo se observa que no hay desviaciones apreciables a la ecuación de Lambert-Beer cuando se ilumina la muestra con un intervalo muy pequeño de longitudes de onda.

La ecuación (8) indica que hay una relación lineal (más aún: proporcional) entre la absorbancia y la concentración: al graficar $A(\lambda)$ vs. C se obtiene una recta de pendiente $\varepsilon(\lambda) \cdot l$. Esta relación es muy útil porque puede servir para **cuantificar** la concentración de una cierta sustancia: se mide la absorbancia de soluciones de concentración conocida a la longitud de onda de un máximo de absorción y se grafica $A(\lambda)$ vs. C . Luego se mide la absorbancia de la muestra cuya concentración se quiere averiguar e, *interpolando* en el gráfico, se obtiene su valor de concentración.

En la figura 8 se observa a la izquierda el espectro de absorción (absorbancia en función de la longitud de onda) de una solución de perileno, una sustancia orgánica, a distintas concentraciones de la especie. El gráfico de la derecha es la representación de la absorbancia en función de la concentración para dos longitudes de onda, correspondientes a sendos máximos de absorción en el espectro de la izquierda.

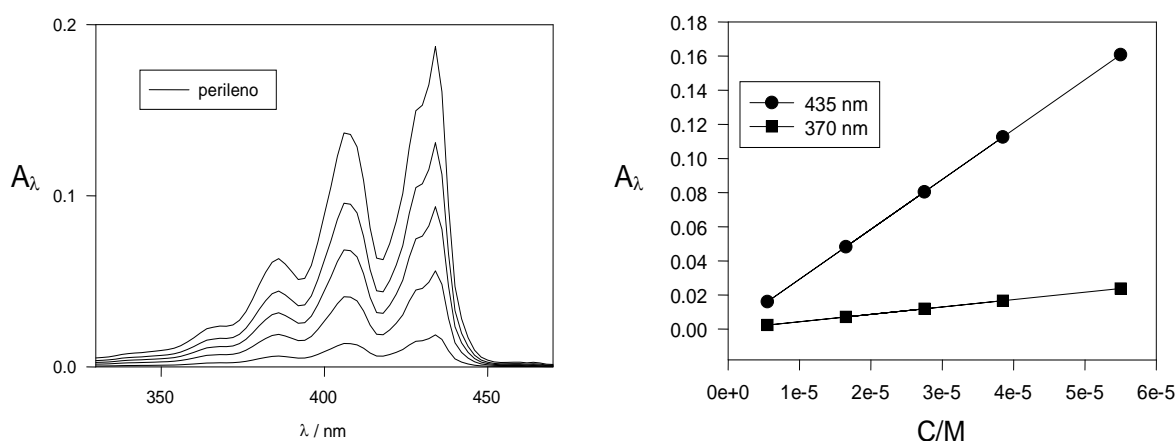


Figura 8. (Izq.) Espectro de absorción de perileno, a distintas concentraciones de la especie. (Der.) Dependencia del espectro con la concentración a 370 y 435 nm.

La mayoría de las soluciones cumplen la ecuación de Lambert-Beer si son diluidas, pero en las más concentradas se observan desviaciones.

Hay limitaciones instrumentales para el cumplimiento de esta ecuación. Por ejemplo, cuando la concentración, y por lo tanto la absorbancia, es muy alta, el detector recibe muy poca luz y no puede discriminar entre valores muy bajos de intensidad transmitida. Las limitaciones instrumentales también se manifiestan para soluciones con bajas absorbancias. En estos casos, la limitación está dada por la dificultad de discriminar la diferencia entre las intensidades transmitidas por la solución y el blanco.

2.1.2.6 Átomos hidrogenoides

Los experimentos de espectroscopia fueron cruciales para demostrar que la mecánica cuántica era una teoría poderosa y que sus predicciones eran buenas. En particular, un experimento clave fue el espectro de emisión de átomos de H. Este experimento se realiza en un tubo en el cual se ha hecho vacío, y se incorpora $H_{2(g)}$. Con una descarga eléctrica, se logra disociar el $H_{2(g)}$ en átomos, y además llevar estos átomos a estados excitados. La luz emitida se registraba en una placa fotográfica. Los resultados obtenidos pudieron racionalizarse en términos de la descripción cuántica de un átomo hidrogenoide, como se verá en el problema 1.

Se denomina átomo hidrogenoide a cualquier átomo o ion con un solo electrón. La **ecuación de Schrödinger** es resoluble en forma exacta para este sistema, obteniéndose la siguiente expresión para la energía:

$$E = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 (4\pi\epsilon_0) n^2} \quad (9)$$

donde Z es la carga del núcleo (en unidades de un electrón), e es la carga del electrón ($1,6022 \times 10^{-19}$ Coulomb), ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ Coulomb² Joule⁻¹ m⁻¹) y a_0 es una constante denominada radio de Bohr ($a_0 = 0,529177 \times 10^{-10}$ m). El número n es un número natural, cuyos valores posibles son: 1, 2, 3,..., que indica el nivel de energía del sistema. Esta ecuación pudo ser comprobada experimentalmente (problema 1), dado que el cálculo de diferencia de energías asociadas a cambios de niveles, coincidían con los datos extraídos de espectros de emisión, como se describió anteriormente.

Las posibles funciones de onda para un átomo hidrogenoide se conocen como **orbitales atómicos (OAs)**. Cada orbital atómico es una función de las coordenadas del electrón, x , y , z . Los orbitales atómicos se caracterizan por tres números cuánticos, que surgen de la resolución matemática de la ecuación de Schrödinger:

1) El **número cuántico principal**, n , especifica el nivel de la energía asociada a un dado orbital según la ecuación (9) y está relacionado con el tamaño del orbital. Una *capa* se define como el conjunto de orbitales con la misma energía. Este número puede adoptar valores $n = 1, 2, 3, \dots$

2) Los orbitales de una capa se clasifican en subcapas, que se distinguen por la forma del orbital y se caracterizan por un número cuántico l , llamado **número cuántico de momento angular**. Este número puede adoptar los valores $l = 0, 1, \dots, n-1$.

3) Una subcapa de número cuántico l consiste en $2l + 1$ orbitales, que se distinguen por su orientación en el espacio, y entonces un tercer número cuántico, m_l , llamado **número cuántico magnético**. Este número puede adoptar valores enteros entre $-l$ y $+l$.

Usualmente los orbitales con $l = 0$ se conocen como orbitales **s**, los de $l = 1$ como orbitales **p**, los de $l = 2$ como orbitales **d** y así sucesivamente (**f**, **g**, ...). Un orbital **s** tiene una forma esférica, y por lo tanto puede tener una sola orientación ($l=0$, $m_l=0$), mientras un orbital **p** está formado por dos lóbulos idénticos que se proyectan a lo largo de un eje, y, por lo tanto, puede tener tres orientaciones correspondientes a los ejes x, y, z ($l=1$, $m_l=-1, 0, 1$). La representación gráfica de los orbitales se realiza en general mediante el uso de superficies de contorno (conjunto de puntos en los que la función tiene el mismo valor).

Para explicar algunos resultados experimentales relacionados con el comportamiento de átomos en campos magnéticos, fue preciso suponer que los electrones poseen una propiedad adicional que no tiene analogía con ninguna propiedad clásica: el **espín electrónico** (*spin* en inglés). Asociado a esta propiedad existe un cuarto número cuántico, el **número cuántico de espín**, que toma valores $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$.

2.1.2.7 Átomos polielectrónicos

La solución de la ecuación de Schrödinger para un átomo polielectrónico es una función de las coordenadas de **todos** los electrones que componen el átomo, $\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$, donde r_i simboliza el conjunto de las coordenadas (x_i, y_i, z_i) de cada electrón. Una característica de estos átomos es que, a diferencia de los átomos hidrogenoides, sus electrones se repelen entre sí, más allá de las interacciones atractivas de éstos con el núcleo. Como dijimos anteriormente, para átomos de más de un electrón no existe una solución analítica exacta de la ecuación de Schrödinger, no obstante, existen muchas soluciones aproximadas.

La aproximación más ampliamente utilizada es la llamada aproximación orbital, en la cual se supone que cada electrón ocupa un orbital similar a los orbitales hidrogenoides. Matemáticamente, esto equivale a aproximar la función de onda global por el producto de funciones de onda monoeléctricas:

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) \cong \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots\phi_n(r_n) \quad (10)$$

Como se comentó previamente, la resolución de la ecuación de Schrödinger, utilizando la aproximación dada por la ecuación (10), se efectúa en forma computacional y da como resultado los orbitales atómicos $\{\phi_1(r), \phi_2(r), \dots\}$ y un conjunto de energías $\{\epsilon_1, \epsilon_2, \dots\}$ asociadas con dichos orbitales.

Los cálculos computacionales y los experimentos de espectroscopía muestran que, en contraste con lo que ocurre para los átomos hidrogenoides, en átomos polieletrónicos la energía depende de los números cuánticos n y l . Es decir, los orbitales correspondientes a un mismo nivel electrónico n no son todos degenerados. Este fenómeno es consecuencia de las ya mencionadas repulsiones interelectrónicas y de la distribución espacial de los orbitales.

Una expresión aproximada para la energía de un electrón en un átomo polieletrónico puede obtenerse por analogía con la expresión presentada para los átomos hidrogenoides (comparar esta expresión con la ecuación (9)):

$$E \propto - (Z_{\text{ef}}/n)^2$$

donde Z_{ef} se denomina “carga nuclear efectiva”, y se define como:

$$Z_{\text{ef}} = Z - \sigma$$

donde σ es una constante positiva que se denomina “constante de apantallamiento”.

Z_{ef} puede entenderse como la carga nuclear resultante que actúa sobre un electrón, como consecuencia de 2 efectos contrapuestos: i) la interacción atractiva de dicho electrón con el núcleo de carga Z , y ii) la interacción repulsiva que éste sufre con los demás electrones que se encuentran ubicados más cerca del núcleo (electrones más internos). Esta interacción repulsiva, cuya magnitud viene dada por la constante σ , actúa *como si* apantallara la carga nuclear positiva. Como consecuencia de ello, Z_{ef} siempre es menor (o a lo sumo igual) que Z , por lo que cada electrón siempre se encontrará más débilmente unido de lo que estaría en ausencia de los electrones más internos. Decimos entonces que la atracción del núcleo se encuentra “apantallada” por los electrones más internos al que estamos considerando.

Para un determinado nivel n , la energía de los orbitales es: $E_s < E_p < E_d$. Esto puede explicarse en términos de cuan penetrante es la carga electrónica de estos orbitales. Los electrones s son los más penetrantes (poseen la mayor probabilidad de ser encontrados en las cercanías del núcleo), seguidos por los p , y finalmente los d . Cuanto más penetrante es el orbital, menor efecto de apantallamiento sufrirá el electrón alojado en él, mayor será su atracción con el núcleo, y menor su energía Coulómbica (más estable).

Los resultados obtenidos al resolver la ecuación de Schrödinger con la aproximación orbital satisfacen en general las siguientes reglas cualitativas: (i) Los orbitales atómicos se llenan según el **principio de construcción**, dando por resultado lo que se conoce como configuración electrónica, y (ii) ningún electrón puede tener los cuatro números cuánticos iguales a los de otro electrón en el mismo átomo. Esto quiere decir que en cada orbital pueden alojarse a lo sumo dos electrones con diferente número cuántico de espín. Esta afirmación se conoce como **principio de exclusión de Pauli**.

El **principio de construcción** dice que los electrones van ocupando los orbitales atómicos de energía más baja, respetando el principio de exclusión de Pauli. Cuando hay orbitales disponibles de igual energía (en este caso se habla de orbitales degenerados) los electrones ocupan los orbitales vacíos de a uno y luego se aparean hasta completar la subcapa con un máximo de dos electrones por orbital. (**principio de máxima multiplicidad**).

Una regla mnemotécnica útil para construir configuraciones electrónicas es el principio de las diagonales de Hund.

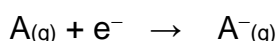
Es importante puntualizar que el concepto de configuración electrónica y el principio de construcción tienen sentido solamente en el contexto de la aproximación orbital. La forma espacial de los orbitales atómicos en átomos polielectrónicos es similar a la de los orbitales atómicos en átomos hidrogenoides.

2.1.2.8 Variación periódica de propiedades atómicas

Muchas de las propiedades de iones y átomos se pueden racionalizar utilizando sus configuraciones electrónicas, que se hallan relacionadas con su posición en la Tabla Periódica. Dada su variación sistemática a lo largo de la tabla, a esas propiedades atómicas se las denomina habitualmente “propiedades periódicas”. Ejemplos de propiedades periódicas son la **energía de unión electrónica** (el concepto de energía de unión o captura electrónica reemplaza a la todavía utilizada **afinidad electrónica**), la **energía de ionización**, el **radio atómico** (definido como radio metálico o radio covalente) y la **electronegatividad**.

Comenzaremos por considerar a los átomos en el vacío (sin interacciones con otras partículas).

La energía de unión electrónica de un elemento es el cambio de energía asociado al proceso de adición de un electrón a un átomo neutro en fase gaseosa:



Las energías de unión electrónicas pueden ser positivas o negativas. Una energía de unión electrónica positiva indica que es necesario entregar energía al átomo para convertirlo en el anión correspondiente; en otras palabras, que el anión es menos estable que el átomo neutro y el electrón infinitamente separados.

La energía de ionización es el cambio de energía asociado al proceso de extraer un electrón de un átomo en fase gaseosa.



Es posible definir energías de unión electrónicas y energías de ionización sucesivas para un dado elemento.

El concepto de Z_{ef} resulta de suma utilidad para la racionalización de las variaciones periódicas de las propiedades atómicas, dado que muchas de estas propiedades están relacionadas con la magnitud de la fuerza atractiva entre los electrones más externos (los de valencia) y el núcleo. Existen métodos de distinta complejidad para estimar σ y, por lo tanto, Z_{ef} . El abordaje más sencillo corresponde

a las denominadas “Reglas de Slater” (que no se verán en profundidad en este curso), que consideran la contribución individual a σ de cada electrón interno, dependiendo del orbital en el que se encuentran alojados.

Un concepto importante es que los electrones de un mismo nivel, al encontrarse a una distancia promedio similar respecto del núcleo, no se apantallan muy eficientemente entre sí. Por lo tanto, a pesar de que al avanzar hacia la derecha en un período de la tabla periódica Z se incrementa de a una unidad, Z_{ef} lo hará más rápidamente. Esto se debe a los bajos valores que adopta σ a lo largo del período. Esto tiene impacto, por ejemplo, sobre el radio de los átomos: éstos se van haciendo más compactos al avanzar en un período porque los electrones externos perciben crecientemente una mayor atracción nuclear.

La variación de Z_{ef} al bajar en un grupo de la tabla periódica resulta más compleja de analizar, pero las reglas de Slater muestran que este parámetro se mantiene aproximadamente constante a lo largo de un grupo, debido a que todos los átomos tienen la misma configuración electrónica (las capas cerradas internas apantallan por igual la carga nuclear, en todos los casos). Las tendencias verticales de las propiedades periódicas (por ejemplo, el aumento del radio atómico al aumentar n) se explican entonces simplemente a partir del mayor tamaño de los orbitales atómicos de los niveles superiores.

Una propiedad atómica sumamente utilizada es la electronegatividad. La electronegatividad se define como la tendencia de un átomo a atraer electrones cuando forma parte de una molécula. A diferencia de las propiedades mencionadas anteriormente, la electronegatividad no es una magnitud experimental, sino que está dada por una escala arbitraria. La más utilizada es la escala adimensional de Pauling, que está basada en el empleo de energías de enlace. A modo de ejemplo, un elemento muy electronegativo, como el F, tiene una electronegatividad de 3,98, mientras que uno muy poco electronegativo, como el Na, tiene un valor de 0,93.

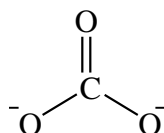
2.1.2.9 Uniones químicas covalentes

Ya hemos visto en la Unidad 1 que los protagonistas principales de la química son las interacciones entre átomos. En general, cualquier tipo de interacción se puede investigar dentro del marco de la Mecánica Cuántica, resolviendo la ecuación de Schrödinger (la Mecánica Cuántica se aplica a propiedades de átomos aislados, de moléculas, de sólidos, etc.). Ya hemos clasificado cualitativamente las interacciones en covalentes, iónicas, metálicas e intermoleculares. La mecánica cuántica resulta esencial para describir interacciones químicas en el ámbito de lo muy pequeño y cuando hay modificación de la estructura electrónica de los átomos que intervienen. Aquellas interacciones de escala algo mayor se pueden estudiar, como se verá en la unidad 3, con modelos más sencillos. Nos ocuparemos aquí de la **unión covalente**.

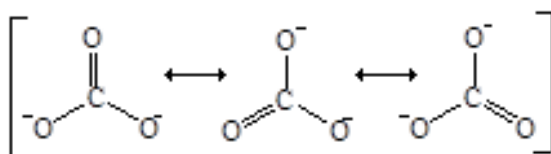
Modelo de Lewis

El primer modelo exitoso de unión covalente fue propuesto por Lewis en 1916, identificando una unión química con un par de electrones compartidos entre dos átomos e incorporando la llamada **regla del octeto**: los átomos tienden a formar enlaces con los átomos vecinos hasta rodearse de una capa completa de ocho electrones de valencia. Con ello adquieren la estructura electrónica del gas inerte correspondiente, con dos electrones para el H y ocho electrones para los átomos restantes. La idea es de origen electrostático e intuitivamente comprensible. El par de electrones, cuya carga es negativa, se sitúa entre los núcleos, con carga positiva, manteniendo unidos a los átomos. A partir de la regla del octeto, el **modelo de Lewis** permite explicar la conectividad (es decir, qué átomo está unido a cuál) en los compuestos que contienen exclusivamente átomos de los dos primeros períodos de la tabla periódica (para el hidrógeno y el helio la capa se completa con dos electrones). Si esta regla no existiera, el modelo carecería de poder predictivo.

Una limitación de este simple modelo consiste en que en muchos casos una única estructura de Lewis es una descripción inadecuada de la molécula. Por ejemplo, experimentalmente se ha determinado que las distancias C–O en el ion CO_3^{2-} son idénticas, mientras que el modelo de Lewis predice distancias diferentes, al establecer estructuras en las cuales existe una unión doble y dos uniones simples:



Esta deficiencia se puede salvar introduciendo el concepto de **resonancia**, mediante el cual se considera que la estructura real es una “mezcla” de todas las posibles estructuras de Lewis:



A partir de una dada fórmula molecular, a veces pueden plantearse diversas estructuras de Lewis que difieran en la conectividad entre los átomos constituyentes. Un criterio que resulta útil a la hora de determinar la estructura o la forma resonante más representativa es la selección de la estructura final que minimice la carga formal de cada uno de los átomos. ¿Qué es la carga formal? La carga formal de cualquier átomo se calcula como:

$$CF = N^{\circ} e_{\text{valencia}} - N^{\circ} e_{\text{libres}} - N^{\circ} \text{enlaces (en que participa ese átomo)}$$

La suma de las cargas formales de todos los átomos en la molécula debe ser igual a la carga total de la misma.

Teoría de la repulsión de los pares de electrones de valencia (TREPEV)

Esta teoría, que permite predecir geometrías moleculares, fue propuesta por Powell en la década de 1930 y reformulada por Gillespie en la de 1970. Se basa en la idea de unión covalente asociada a un par electrónico (modelo de Lewis) y permite predecir ciertos aspectos relacionados con la geometría molecular. Se entiende por geometría molecular a la descripción completa de la disposición espacial de los átomos que componen la molécula. Esta descripción incluye las distancias de enlace, los ángulos existentes entre dos uniones (3 átomos), ángulos diedros (4 átomos), etc. (a modo de ejemplo, intente identificar los enlaces, los ángulos y los ángulos diedros existentes en las moléculas de agua (H_2O), agua oxigenada (H_2O_2), amoníaco (NH_3) y metano (CH_4)).

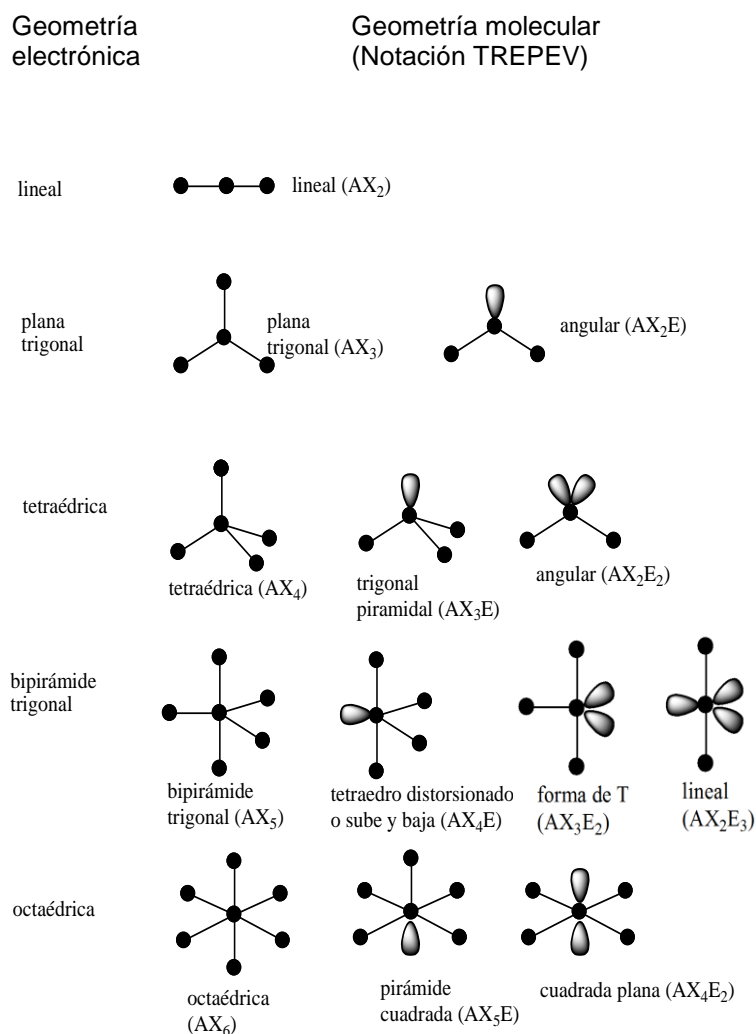


Figura 9. Diferentes geometrías moleculares en base al modelo de TREPEV.

El modelo TREPEV (teoría de repulsión de pares electrónicos de valencia) permite realizar predicciones sólo de los ángulos en moléculas o fragmentos moleculares con un átomo central (o, para especies moleculares más extendidas, permite predecir los aspectos esenciales de la geometría alrededor de cualquier átomo no-terminal, al que consideramos "átomo central" para ese análisis). La

hipótesis básica consiste en que la forma de la molécula es la que minimiza las repulsiones entre los pares de electrones. Ello se logra alejando los pares lo más posible. Se deben considerar además de los pares asociados con uniones covalentes, los pares libres de electrones de valencia. Si existen dos pares de electrones alrededor del “átomo central”, la molécula será lineal (ángulo de 180 grados), si se tienen tres pares será plana trigonal (ángulo de 120 grados), con cuatro pares será tetraédrica (ángulo de 109,5 grados) y así sucesivamente. En caso de existir un solo electrón desapareado alrededor del átomo central, este se tratará formalmente en el marco del modelo de TREPEV, como un par electrónico.

En el modelo TREPEV la geometría electrónica está dada por el ordenamiento de los pares de electrones compartidos y no compartidos alrededor del átomo central. Se utiliza la fórmula molecular genérica AX_nE_m para describir la geometría molecular, siendo A el átomo central, X los átomos unidos a este y E los pares electrónicos libres. Se puede refinar el modelo teniendo en cuenta las diferencias entre las interacciones repulsivas entre pares ligantes y pares libres, considerando que estos últimos tienen mayor capacidad repulsiva. También se puede considerar que los pares asociados con uniones múltiples constituyen un “súper par”, con mayor capacidad repulsiva que los pares simples. Este modelo no permite realizar ninguna predicción acerca de otros parámetros geométricos, tales como longitudes de enlace o ángulos diedros.

Cualitativamente, se puede caracterizar la distribución de cargas de una molécula utilizando su momento dipolar permanente, que da idea de la asimetría de la distribución electrónica. Este modelo permite predecir cualitativamente la existencia de momento dipolar (polaridad) de las moléculas ya que este depende de la naturaleza de los átomos unidos y de su ubicación en el espacio. Una molécula tiene momento dipolar permanente cuando sus centros de carga negativa y positiva no coinciden. El mismo se puede predecir considerando la geometría molecular y la polaridad individual de cada enlace. Para ello, es preciso tener en cuenta que el momento dipolar es una magnitud vectorial (tiene dirección y sentido). La polaridad de un enlace se puede predecir en general en base a las electronegatividades de los átomos involucrados. Por ejemplo, el monóxido de carbono (CO) posee momento dipolar, mientras que la molécula de dióxido de carbono (CO_2), que es lineal, no tiene momento dipolar neto puesto que las uniones CO son equivalentes.



El modelo TREPEV, a pesar de ser un modelo muy primitivo, funciona bastante bien para la predicción de ángulos de enlace. Actualmente, sin embargo, se utilizan métodos más sofisticados para predecir geometrías moleculares. En general, todos estos métodos se basan en realizar evaluaciones de la energía potencial de la molécula (utilizando la Mecánica Cuántica, o bien modelos más sencillos) en función de los parámetros moleculares (distancias, ángulos, ángulos diedros, etc.) y determinar la geometría correspondiente a la energía mínima.

En el caso de moléculas más complejas, como las proteínas, el problema es muy complicado. Este es un tema de investigación muy importante, ya que la estructura y la función de estas moléculas se hallan estrechamente relacionadas.

Teoría de Enlace de Valencia

El concepto de unión covalente como par de electrones compartidos fue formalizado matemáticamente en el contexto de la mecánica cuántica por Heitler y London en 1927. Esta formalización se conoce como método de los **enlaces de valencia (EV)**. La idea básica consiste en escribir una función de onda para cada enlace en base a la superposición de un orbital atómico (OA) de cada átomo involucrado en el enlace. Si existe resonancia (más de una estructura de Lewis posible), la función de onda total se considera una superposición (suma) de las funciones de onda asociadas a cada estructura resonante. Este modelo es una extensión empleando herramientas de la mecánica cuántica del modelo de Lewis, ya que sigue considerando al enlace químico debido a pares de electrones, aportados por los átomos involucrados en el enlace. El modelo funciona adecuadamente, en la forma en que acabamos de describirlo, para moléculas sencillas como el H_2 , pero en algunos casos, como el CH_4 , el uso de OA en forma directa resulta inadecuado.

Para justificar la geometría de algunas moléculas se utiliza el concepto de OAs híbridos. Por ejemplo, en la molécula de metano (CH_4) se supone que cada enlace se forma por superposición de un OA (orbital atómico) $1s$ del H y un OA híbrido sp^3 del C. El concepto de OAH, necesario en este caso para justificar el carácter tetraédrico de la molécula, está indisolublemente asociado a la TEV. Si no se considerara la hibridación sp^3 , la teoría de enlaces de valencia prediría (erróneamente) que la especie estable es el CH_2 , con un ángulo HCH igual a 90° (notar que la configuración electrónica del C es $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, con 2 electrones p desapareados).

Hibridización

Un orbital atómico híbrido es una combinación lineal de orbitales atómicos correspondientes a un **mismo** átomo. Por ejemplo, un orbital sp está compuesto por proporciones iguales de un orbital s y un orbital p del mismo átomo. Un orbital sp^3 tiene 25% de carácter s y un 75% de carácter p . Las formas de estos orbitales pueden ser determinadas a partir de la interferencia de los OAs originales, es decir cómo se adicionan o cancelan sus amplitudes, y se pueden encontrar en todos los libros de texto.

La hibridización **NO** determina la geometría de una molécula y solamente permite justificarla en el contexto del modelo de enlaces de valencia. Este tipo de justificaciones se emplean mucho, debido a su sencillez y practicidad, tanto en Química Orgánica como en Química Inorgánica para racionalizar estructuras de compuestos. Los esquemas de hibridización más comunes, que pueden asignarse a partir de geometrías electrónicas, se listan en la Tabla 1.

Tabla 1. Esquemas de hibridización habituales.

Número de coordinación	Geometría electrónica	Hibridización
2	Lineal	sp, pd, sd
3	trigonal plana	sp^2, p^2d
4	Tetraédrica	sp^3, sd^3
4	cuadrada plana	p^2d^2, sp^2d
5	bipirámide trigonal	sp^3d, spd^3
6	Octaédrica	sp^3d^2

Método de orbitales moleculares (OM)

La aproximación orbital, utilizada previamente para átomos, se puede utilizar también para moléculas. En este caso, la función de onda se relaciona con el producto de funciones asociadas con cada electrón. Esas funciones se denominan orbitales moleculares (OM) y son, como en el caso atómico, funciones de las coordenadas (x,y,z) de cada electrón. La manera usual de obtener los orbitales moleculares es describiéndolos como combinaciones lineales (CL) de orbitales atómicos (OA) o, lo que es lo mismo, efectuando la suma de OA con distintos coeficientes. Por ello este método se denomina OM-CLOA. Se pueden considerar solamente los OA ocupados en el átomo aislado o bien utilizar un conjunto mayor de OA. A pesar de ser intuitivamente razonable, el método constituye sólo una aproximación matemática.

Por ejemplo, en el caso de la molécula de H₂ los OM se pueden escribir como:

$$\psi = c_A \phi_{1s}(A) + c_B \phi_{1s}(B) \quad (11)$$

Los coeficientes de la combinación lineal, c_A y c_B , dan una idea de cuánto contribuye cada OA al OM. Sus valores numéricos se pueden obtener a partir de la utilización de programas computacionales. No obstante, en muchos casos es posible obtener información cualitativa sin realizar ningún cálculo, a partir de consideraciones intuitivas. Por ejemplo, en el caso de H₂ es posible ver que los coeficientes c_A y c_B deben ser iguales en valor absoluto, ya que la molécula es simétrica. Esto da origen a dos OM:

$$\psi_+ = \phi_{1s}(A) + \phi_{1s}(B) \text{ y } \psi_- = \phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(B) \quad (12)$$

cada uno de los cuales tiene asociada una energía orbital que se puede evaluar numéricamente. Esto se esquematiza en el siguiente diagrama, donde las líneas punteadas indican qué OAs se utilizan para formar un OM determinado:

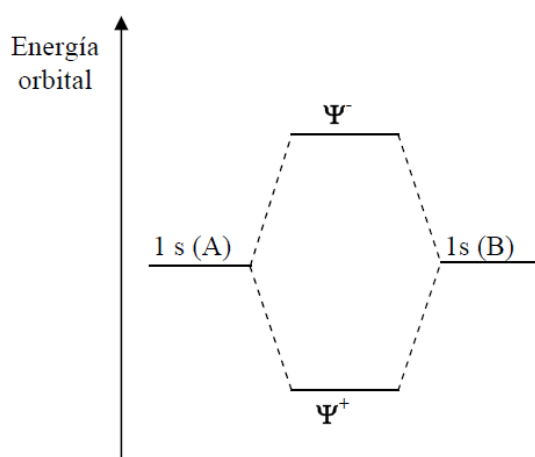


Figura 10. Diagrama de OM del H₂.

A partir de un número dado de OAs se obtiene el mismo número de OM. Al igual que en átomos, cada OM puede ser ocupado por dos electrones con espines opuestos. El orbital Ψ_+ se conoce como orbital ligante y el Ψ_- como antiligante. El origen de estas denominaciones resulta de que el OM ligante, al ser la suma de los dos OAs, asume valores no nulos en la región internuclear, mientras que en el caso del OA antiligante ocurre lo contrario. Esto es consistente con la idea electrostática de unión química, existente en el modelo de Lewis, ya que los electrones – negativos –, al “permanecer” en la región internuclear actúan como “cemento” entre los núcleos – positivos –, que de otra manera se repelerían. Utilizando el principio de construcción, al igual que para los átomos, es posible obtener la configuración electrónica de una molécula ocupando los OM de menor a mayor energía orbital. Si el OM ligante (el que formaría una unión química covalente) está ocupado y el OM antiligante está desocupado, la molécula tendrá una energía más baja que los átomos aislados y será por lo tanto estable.

En el caso de las moléculas diatómicas, los OMs son siempre una combinación lineal de los OAs de los dos átomos, por lo cual se conserva la idea de unión covalente asociada a pares de electrones. La gran ventaja del método de OM es que resulta generalizable a moléculas poliatómicas. En este caso, los OMs van a ser en principio combinación lineal de OAs asociados a todos los átomos que componen la molécula y la idea de unión covalente asociada a pares de electrones deja de ser estrictamente válida. El concepto de resonancia no es necesario en este contexto.

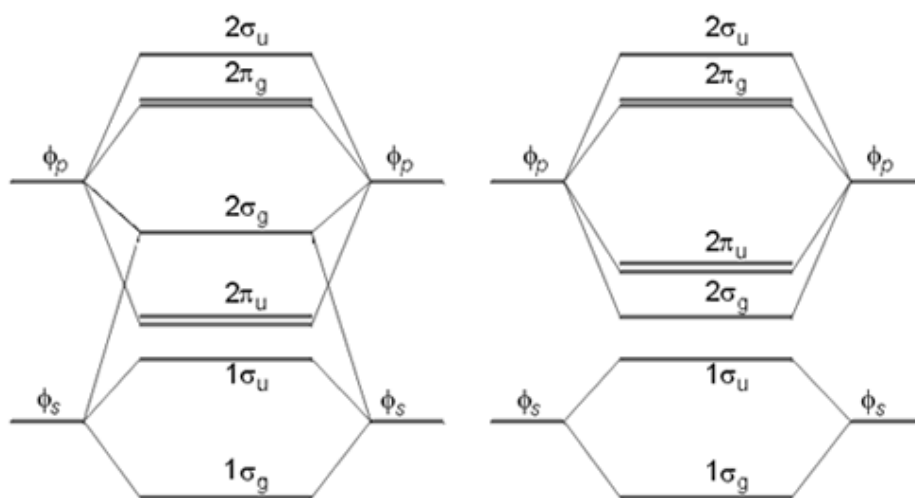


Figura 11. Diagrama de Orbitales Moleculares para las moléculas diatómicas desde el Li_2 hasta el N_2 (izquierda) y para el O_2 y F_2 (derecha).

El llenado de los OMs en este esquema permite explicar diversas propiedades de las moléculas, tanto del estado fundamental como de estados excitados y ionizados.

Como se mencionó anteriormente, los coeficientes de los OMs se determinan a partir de cálculos computacionales. Sin embargo, como primera aproximación puede aplicarse la siguiente “regla” cualitativa: los OAs contribuyen al mismo OM si a) los OAs tienen energías orbitales similares y b) los OAs tienen una superposición espacial o solapamiento apreciable.

Una medida de la fortaleza del enlace entre dos átomos es el orden de enlace que se define como el número de electrones en orbitales ligantes menos el número de electrones en orbitales antiligantes, dividido 2. Esta definición es válida solamente en moléculas diatómicas.

$$OE = \frac{(n - n^*)}{2} \quad (13)$$

En muchos textos se utiliza erróneamente el término “interacción” para referirse a los OAs usando, por ejemplo, la frase “dos OAs interactúan para dar un OM” como sinónimo de “dos OAs participan de un mismo OM”. Como los OAs y **los OMs son solamente funciones matemáticas**, en un sentido estricto es incorrecto hablar de interacciones entre los mismos. También debe tenerse en cuenta que las energías orbitales no pueden discriminarse (a pesar de ser útiles para determinar el orden de llenado de los OM utilizando el principio de construcción) y solamente puede asignarse un valor a la energía total de la molécula.

En principio, una vez que se conocen los OMs de una molécula dada, como se mencionó anteriormente, a partir de la función de onda obtenida se puede conocer la distribución de carga de la misma. Esta distribución, que depende de las posiciones de los núcleos, está relacionada con la probabilidad de encontrar un electrón en las distintas regiones del espacio. El conocimiento de la distribución de cargas de una molécula es muy importante para predecir, entre otras propiedades, cómo la molécula interactuará con otras. Pueden, por ejemplo, representar gráficamente esta probabilidad en el laboratorio con el programa empleado (opción densidad de carga, en inglés *charge density*). En la Figura 12 se muestra una representación de la densidad electrónica de una molécula de agua. Dado que se trata de una función que tiene 3 variables espaciales, es usual representarla mediante iso-superficies de densidad, es decir que tienen el mismo valor de densidad, y que se colorean según el potencial electrostático de la molécula que

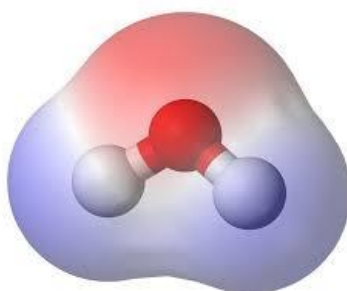


Figura 12. Iso-superficie de la densidad electrónica de una molécula de agua.

está dado por los electrones y los núcleos en una escala que va del rojo en regiones negativas, al azul en las positivas. Mediante esta representación podemos entender que las regiones positivas, cercanas a los átomos de H, interactuarán con regiones negativas de otras moléculas.

Esta representación de una molécula como un conjunto de cargas positivas localizadas en los núcleos y una densidad de carga negativa correspondiente a los

electrones, nos permite predecir muy bien las interacciones de una molécula con otras, pero no resulta muy sencilla para pensar las interacciones de manera cualitativa, como es común en química. Para lograr ese objetivo, resulta habitual caricaturizar esa representación mediante la definición de propiedades moleculares como el momento dipolar, que ya mencionamos previamente, o como la polarizabilidad (que es una propiedad relacionada con la deformabilidad de la nube electrónica). Esto se verá en más detalle en la unidad 3.

En el modelo de orbitales moleculares, como los OM son una combinación lineal de varios OAs, que pueden estar centrados inclusive en un mismo átomo, no es necesario recurrir al concepto de OA híbridos. No obstante ello, en ciertas ocasiones se utilizan OAs híbridos, ya que resulta equivalente considerar los OAs originales o los OAs híbridos a los fines de obtener los OMs por CLOA. **La diferencia fundamental de los modelos de EV y OM**, consiste en que con el método OM es posible generar enlaces químicos que provienen de OM deslocalizados, es decir extendidos a regiones de las moléculas que involucran varios átomos, mientras que, en el modelo de EV, los enlaces siempre corresponden a un par de átomos, es decir, están localizados. Se muestra a continuación (Figura 13), un OM involucrado en el enlace químico de la molécula de benceno.

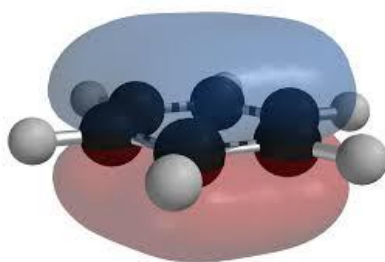


Figura 13. OM involucrado en el enlace químico del benceno.

2.1.3 OBJETIVOS

- Entender los conceptos básicos de la Mecánica Cuántica.
- Adquirir conceptos y habilidades básicas de espectroscopia de absorción y emisión.
- Aplicar la idea de la aproximación orbital a átomos polielectrónicos.
- Construir la configuración electrónica en base a reglas aproximadas.
- Relacionar la configuración electrónica con propiedades atómicas y sus tendencias (propiedades periódicas).
- Construir una idea cualitativa de enlace covalente más allá del modelo que se emplee.
- Construir estructuras de Lewis para moléculas e iones sencillos.
- Emplear el modelo TREPEV para predecir ángulos alrededor de un átomo central.
- Dominar las aproximaciones y conceptos involucrados con el modelo de EV.

- Comprender la aproximación orbital y el modelo de OM como extensión de lo visto para átomos.
- Identificar la configuración electrónica del estado fundamental y relacionarla con orden de unión, distancia de enlace, energía de unión y las propiedades magnéticas en moléculas diatómicas.

2.1.4 BIBLIOGRAFÍA

- Atkins, Jones. Principios de Química. Los caminos del descubrimiento, 3^o edición, Editorial Médica Panamericana 2007, Fundamentos.
- Atkins, The Four Laws that drive the Universe, Oxford University Press, 2007.
- Brown, Le May, Bursten, Química, la ciencia central, novena edición, Pearson Prentice Hall, 2004, capítulo 1.
- Química computacional: simulaciones matemáticas del comportamiento de átomos y moléculas, E. Leiva, D.A. Estrin, Ciencia Hoy, nro especial año de la Química, 21, 2011.
- Construyendo con átomos y moléculas. Grupo Indigo. Editorial Eudeba, Buenos Aires, 2005.

2.2 SERIE DE PROBLEMAS

2.2.1 Espectroscopía del átomo de hidrógeno

Problema 1 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

En el espectro de emisión del átomo de hidrógeno existen las denominadas series de Lyman, Balmer y Paschen (llamadas así en honor a sus descubridores) que corresponden a “saltos” electrónicos desde niveles superiores hasta los niveles con $n = 1$, $n = 2$ y $n = 3$, respectivamente. La energía de cada nivel se puede calcular con la solución analítica de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno (Ec 9).

- Calcule la energía correspondiente a cada nivel (para $n = 1, 2, 3, 4, 5$).
- Construya un diagrama (a escala) de energías donde se visualicen las transiciones correspondientes a esas series. Utilice eV como unidad de energía.
- ¿En qué zona del espectro electromagnético cae c/u de las tres series del ítem anterior? Expresé sus resultados como la longitud de onda (en nanómetros y en Ångström) y como la frecuencia (en cm^{-1}) de los fotones emitidos.
- Calcule la energía de ionización del átomo de H, expresada en kJ/mol a partir del diagrama del ítem b)
- Encuentre en tablas o en internet el valor experimental de la energía de ionización del átomo de H. Exprésela en eV y en kJ/mol. Compare con los valores obtenidos en el cálculo anterior.

Rta: c) Serie de Lyman: Ultravioleta; Serie de Balmer: Visible y Serie de Paschen: Infrarrojo. d) 1312 kJ/mol.

Link Video Explicación:

<https://drive.google.com/file/d/1GuTx-LpEjekAZ4yeFKEdEOjOvsJnFPIP/view?usp=sharing>

2.2.2 Propiedades atómicas

Problema 2 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

- Escriba el número atómico (lo puede buscar en una tabla periódica), la configuración electrónica, el número de electrones totales y los probables electrones de valencia de los siguientes elementos: helio, nitrógeno, litio, sodio, magnesio, circonio, silicio, cobre y oro.
- Escriba las configuraciones electrónicas de las siguientes especies: Ne, O^{2-} , K^+ y Ar ¿Qué especies, entre ellas, son isoelectrónicas?
- ¿Por qué la configuración electrónica del estado fundamental del átomo de litio es $1s^2 2s^1$ y no $1s^2 2p^1$? Compare con el caso del átomo de hidrógeno, en las configuraciones (excitadas) $2s^1$ y $2p^1$.

Rta: b) Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$; O^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6$; K^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Ne y O^{2-} isoelectrónicas; K^+ y Ar isoelectrónicas.

Link Video Explicación:

<https://drive.google.com/file/d/1rT9xfLRiZbFoM98z1fL9pTthyn6rHFZi/view?usp=sharing>

Problema 3 (Para resolver de forma autónoma)

En base a los números atómicos de los elementos estaño, argón, cloro y plomo, asigne los siguientes valores de radios atómicos a cada uno de esos elementos: 0,098; 0,099; 0,162 y 0,175 nm.

Rta: Sn 0,162 nm, Ar 0,098 nm, Cl 0,099 nm y Pb 0,175 nm

Problema 4 (Desafíos Adicionales)

En c/u de los siguientes 5 casos, ordene las especies listadas en orden creciente de radio, en base a predicciones formuladas en términos de los conceptos vistos en esta unidad. Si en algún caso la predicción no fuera posible, señálelo.

- Li^+ , Li, He;
- O^{2-} , O;
- Li, I, O, Rb;
- O^{2-} , I;
- Mg^{2+} , F^- , Cl^- , Be^{2+} , S^{2-} , Na^+ .

Rta: a) $r_{\text{Li}^+} < r_{\text{He}} < r_{\text{Li}}$; b) $r_{\text{O}} < r_{\text{O}^{2-}}$; c) $r_{\text{O}} < r_{\text{Li}}$ y $r_{\text{I}} < r_{\text{Rb}}$; d) No puede establecerse en base a los criterios sencillos analizados; e) $r_{\text{Be}^{2+}} < r_{\text{Mg}^{2+}} < r_{\text{Na}^+} < r_{\text{F}^-} < r_{\text{Cl}^-} < r_{\text{S}^{2-}}$

Problema 5 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Indique justificando cómo varían en el grupo I (yendo del litio al cesio) las siguientes propiedades:

- la primera energía de ionización.
- el radio iónico del ion M^+ .
- la energía de unión electrónica.

Rta: a) Disminuye al ir del Li al Cs; b) Aumenta al ir del Li al Cs; c) Disminuye en módulo al ir del Li al Cs.

Link Video Explicación:

<https://drive.google.com/file/d/11OzKaClqbn92b0vxqenNGDWw19oGgcZJ/view?usp=sharing>

Problema 6 (Para resolver de forma autónoma)

Los valores experimentales de la primera energía de ionización (EI) y la energía de unión electrónica (EUE) de los elementos no metálicos del segundo período se muestran en la siguiente tabla:

	EI / kJ mol^{-1}	EUE / kJ mol^{-1}
B	801,0	-27,0
C	1086,4	-121,9
N	1402,3	7,0
O	1313,9	-141,0
F	1680,0	-328,0

- Explique en términos de la configuración electrónica que la EI de C es mayor que la de B. ¿Es esto extrapolable a todos los pares de elementos?
- Explique por qué la EI de N es mayor que la de O.
- Analizando estos resultados, ¿qué opina de la frase “la EI aumenta hacia la derecha a lo largo de un período”?
- En el laboratorio usted calculó las energías de ionización para los elementos del segundo período. Compare los valores obtenidos con los valores tabulados y discuta las diferencias ([no se hace en 2022 BAAtIPOF](#)).
- Busque en tablas (puede encontrarlas en la página web de la materia) los valores de las EI sucesivas para el carbono (hasta la quinta). Justifique la tendencia.

Nota: en algunos textos, los valores de EUE figuran con el signo contrario al que se utiliza más arriba, ya que utilizan una convención diferente a la fijada por IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*), que establece que la liberación de energía de un proceso se representa con signo negativo (proceso exotérmico). En esta materia nos guiaremos por las convenciones de IUPAC.

Problema 7 (Desafíos Adicionales)

Decida si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas justificando brevemente sus respuestas:

- En el orden de llenado de los orbitales deben tenerse en cuenta, además de las energías orbitales, las repulsiones interelectrónicas.
- El radio atómico del potasio es menor que el del litio.
- Las E.U.E. disminuyen de izquierda a derecha en la tabla periódica.
- Los aniones tienen siempre radios iónicos mayores que los cationes del mismo elemento.

2.2.3 Enlace covalente: modelos de Lewis y TREPEV

Problema 8 (Desafíos Adicionales)

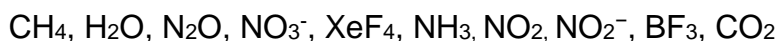
- Describa el enlace que une los átomos de las siguientes moléculas empleando el modelo de Lewis: F_2 , O_2 , N_2 , CO , CN^- , NO .
- Indique cuáles de ellas tendrán un momento dipolar permanente.
- Identifique entre ellas moléculas isoelectrónicas. ¿Qué puede decirse acerca de sus estructuras de Lewis?

Rta: b) CO , CN^- y NO ; c) CO , CN^- y N_2 son isoelectrónicas, y sus estructuras de Lewis son iguales.

Problema 9 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

En el Campus de la materia encontrará (sección "Material Adicional") una guía de cómo pensar este problema y algunos ejemplos resueltos. Procure resolverlo para el resto de las especies.

Para el siguiente conjunto de especies:



- Describa los enlaces empleando estructuras de Lewis. Cuando corresponda, utilice las estructuras en resonancia que considere necesarias.
- Indique en todos los casos si se cumple la regla del octeto. ¿Qué puede decirse de la estabilidad de los compuestos para los que no se cumple dicha regla?

Link Video Explicación Problemas 9, 10 y 13:

<https://drive.google.com/file/d/1uzOICPJVyEEp7avx8UDMyFz0XXXscpJa/view?usp=sharing>

Problema 10 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

- Determine la geometría molecular de todas las especies del Problema 9 utilizando el método de TREPEV.
- En base a la polaridad de los enlaces individuales, indique cuáles de esas especies tendrán momento dipolar permanente.

Rta: a) CH_4 tetraédrica, H_2O angular, N_2O lineal, NO_3^- plana trigonal, XeF_4 plana cuadrada, NH_3 piramidal, NO_2 angular, NO_2^- angular, BF_3 plana trigonal, CO_2 lineal.
b) H_2O , N_2O , NH_3 , NO_2 , NO_2^- .

Problema 11 (Desafíos Adicionales)

La molécula de H_2S tiene un momento dipolar permanente de 0,97 Debye. En base a este dato, ¿puede obtenerse alguna información acerca de la geometría del H_2S ?

Rta: Molécula no lineal

Problema 12 (Desafíos Adicionales)

Responda si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas justificando brevemente:

- El modelo de Lewis predice que todas las moléculas son planas.
- El modelo TREPEV no predice longitudes de enlace.
- El modelo TREPEV predice que tanto el NO_2^+ como el NO_2^- son moléculas lineales.
- El modelo TREPEV puede predecir la estructura terciaria de una proteína.
- La predicción del momento dipolar requiere el conocimiento de la geometría molecular.

Rta: a) Falso; b) Verdadero; c) Falso; d) Falso y e) Verdadero.

2.2.4 Enlace covalente: modelo de enlaces de valencia

Problema 13 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

- a) En base a la geometría electrónica de cada una de las especies del Problema 9 asigne la hibridización del átomo central.
- b) Describa los enlaces en esos compuestos en términos de la teoría de enlace de valencia, empleando los orbitales atómicos que considere adecuados. Indique en todos los casos número y tipo de enlaces, orbitales atómicos que los conforman, y presencia de pares libres, si los hubiera.

Rta: a) CH₄ hibridización sp³ del C, H₂O hibridización sp³ del O, N₂O hibridización sp del N central, NO₃⁻ hibridización sp² del N, XeF₄ hibridización sp³d² del Xe, NH₃ hibridización sp³ del N, NO₂ hibridización sp² del N, NO₂⁻ hibridización sp² del N, BF₃ hibridización sp² del B, CO₂ hibridización sp del C.

2.2.5 Enlace covalente: modelo de OM

Problema 14 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Considere las moléculas de H₂ y de H₂⁺. Utilizando el modelo de orbitales moleculares:

- a) Construya los diagramas de energía correspondientes.
- b) Dibuje los contornos de densidad electrónica para los orbitales involucrados. ¿Por qué se dice que son de tipo σ?
- c) Calcule el orden de enlace en ambos casos.
- d) Busque en tablas las longitudes y energías de enlace correspondientes, y compare los valores entre sí, relacionándolos con el ítem c).
- e) ¿Cuál es el comportamiento de H₂ y H₂⁺ en un campo magnético?
- f) ¿Para qué otras especies podría aplicar el mismo (o similar) diagrama de OMs?
- g) ¿Qué consecuencias tendría introducir electrones en el orbital antiligante del H₂?

Rta: c) H₂ OE = 1 ; H₂⁺ OE = 1/2; e) H₂ diamagnético y H₂⁺ paramagnético.

Link Video Explicación:

<https://drive.google.com/file/d/1Lrg9uur5DVOhVecOXyYMMvBWPV2Dm8ii/view?usp=sharing>

Problema 15 (Para resolver de forma autónoma)

- a) Utilizando el modelo de orbitales moleculares, analice y justifique las variaciones de orden, longitud y energía de enlace en la serie O₂, O₂⁻ y O₂²⁻.
- b) En su estado fundamental, el O₂ es atraído por un campo magnético; sin embargo existe un estado excitado, denominado singulete, en el cual experimenta una leve repulsión por el campo. Justifique esta observación proponiendo una distribución de electrones adecuada para ambos estados.
- c) ¿Podrían explicarse estos fenómenos en base al modelo de Lewis?

Problema 16 (Desafíos Adicionales)

Suponiendo que el ion CN^- tiene orbitales moleculares similares a los de una molécula de N_2 , esquematice el diagrama de energías y determine el orden de enlace. Tenga en cuenta que las energías de los orbitales atómicos de C y N son distintas.

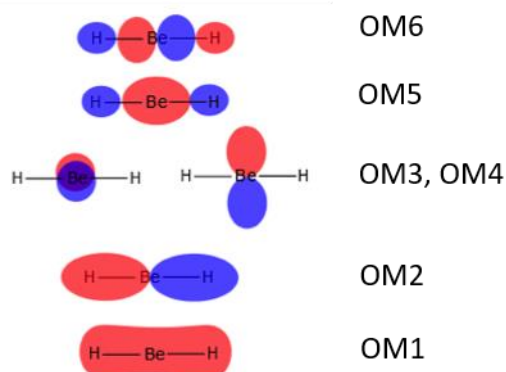
Problema 17 (Para resolver de forma autónoma)

Dada la molécula de H_2Be , cuyo diagrama de OM -construido a partir de los OA 1s de los átomos de H y de los OA 2s y 2p del átomo de Be- se esquematiza en la figura de la derecha:

a) Indique la ocupación de los OM y escriba la configuración electrónica de H_2Be y de $[\text{H}_2\text{Be}]^-$

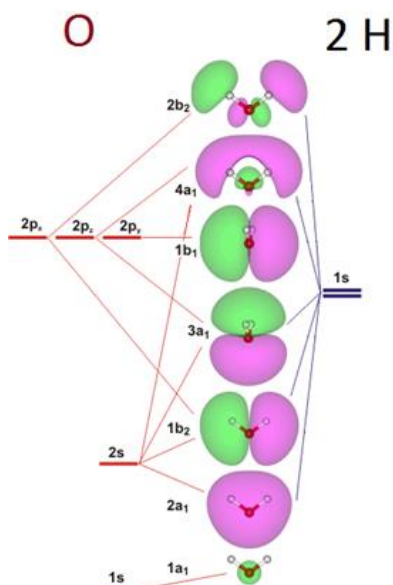
b) ¿Podría hablar de enlaces localizados entre pares de átomos?

c) Indique el comportamiento magnético de las dos especies.

**Problema 18 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)**

La figura siguiente describe el diagrama de OM para la molécula de H_2O construido a partir de los orbitales atómicos del átomo de oxígeno y los átomos de hidrógeno

a) Indique si c/u de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa, justificando brevemente:



i) La configuración electrónica $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^2$ representa al estado fundamental de la molécula de H_2O .

ii) La configuración electrónica $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^1$ representa al estado fundamental de la especie $(\text{H}_2\text{O})^-$

iii) La configuración electrónica $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^1 (4a_1)^1$ representa un estado excitado de la molécula de H_2O

b) Indique cuál o cuáles de las especies anteriores es paramagnética.

c) Analice la naturaleza del orbital $1a_1$.

Link Video Explicación:

<https://drive.google.com/file/d/1dYXtk-LZwQCeadTrFCkzcZn0EFJCQLSY/view?usp=sharing>

2.2.6 Problemas Adicionales

Problema 19 (Para resolver de forma autónoma)

Responda si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. Justifique brevemente.

- El concepto de resonancia es una idea muy importante en el modelo de OM.
- La deslocalización de OM es debida a la existencia de muchos híbridos de resonancia.
- La geometría octaédrica del SF_6 se puede justificar asignando una hibridización sp^3 al átomo de azufre.
- La geometría plana del etileno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) se puede justificar suponiendo hibridización sp^2 para los átomos de carbono.

Rta: a) Falso; b) Falso; c) Falso y d) Verdadero.

Problema 20 (Desafíos Adicionales)

Puede describirse la geometría del ión H_3^+ ubicando los 3 núcleos de H en los vértices de un triángulo equilátero compartiendo un único par de electrones entre ellos. A partir de esta información:

- ¿Puede describir el enlace entre los 3 núcleos con un solo par de electrones empleando el modelo de Lewis? ¿Mejora su descripción empleando estructuras de resonancia?
- Escriba la función de onda del OM ligante por analogía con el caso de la molécula de H_2 , como combinación lineal de los OA 1s de los tres átomos de H. ¿Qué ventajas presenta este tratamiento con respecto al modelo de Lewis con resonancia?

Problema 21 (Desafíos Adicionales)

Describa cada una de las siguientes moléculas o especies iónicas según su tipo de enlace y geometría. Utilice el modelo que desee (Lewis-TREPEV, enlaces de valencia u OM) para cada caso (en algún caso hágalo con dos o tres modelos alternativamente). En los casos que le resulte necesario, utilice la ayuda de un libro.

a) N_2O_3 ; b) BaCO_3 ; c) N_2 ; d) P_4 ; e) S_8 ; f) NH_4NO_3 ; g) NO ; h) KOH .

Problema 22 (Para resolver de forma autónoma)

Los ángulos de unión H–E–H en la serie de los hidruros del grupo del N, presentan los siguientes valores:

Compuesto	Ángulo H E H (°)
NH_3	107
PH_3	93,5
AsH_3	92,0
SbH_3	91,5

- ¿Están de acuerdo estos valores con el modelo TREPEV?
- ¿Qué hibridización le asignaría al átomo central en cada caso?
- ¿Se le ocurre alguna explicación para esta tendencia (este tema se discute habitualmente en libros de Química Inorgánica, que puede consultar si desea)

Problema 23 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. Justifique adecuadamente.

- a) El radio iónico de las siguientes especies crece en el orden: $\text{Mg}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Br}^-$.
- b) La energía de ionización del flúor es menor que la del berilio, ya que al aumentar el número de electrones éstos se repelen y favorecen la ionización.
- c) El tricloruro de boro (BCl_3) es una molécula no polar, pero el tribromuro de antimonio (SbBr_3) y el difluoruro de oxígeno (OF_2) sí lo son.
- d) En la Teoría del Enlace de Valencia, el ion nitrato (NO_3^-) se describe asignando una hibridización sp^3 al átomo central.
- e) La observación experimental de que el ion CB^+ es paramagnético es compatible con que su diagrama de orbitales moleculares tenga el siguiente orden de energía: $\sigma 1s < \sigma 1s^* < \sigma 2s < \sigma 2s^* < \sigma 2p < \pi 2p < \pi 2p^* < \sigma 2p^*$.
- f) El modelo de Orbitales Moleculares predice que las especies He_2^+ y He_2^- son estables, pero He_2 no.

Rta: a) Verdadero; b) Falso; c) Verdadero; d) Falso; e) Falso; f) Verdadero.

Link Video Explicación:

https://drive.google.com/file/d/1rWVNYrQi5sZ7C_slx74kJJe6ys04tu5PZ/view?usp=sharing

2.3 TRABAJO PRÁCTICO DE LA UNIDAD 2: ESPECTROS DE EMISIÓN DE ÁTOMOS Y DE ABSORCIÓN DE MOLÉCULAS

Los conceptos teóricos que usted debe manejar para entender los fundamentos de este trabajo práctico se encuentran en la Introducción de esta **Unidad 2 (2.1)**; en particular, en las secciones **2.1.2.3 Espectroscopía**, **2.1.2.4 El espectro de emisión atómica** y **2.1.2.5 El espectro de absorción**. Los videos 1 - *Emisión de luz* y 2 - *Absorción de luz y percepción de color* le pueden resultar útiles. Ambos se encuentran en la sección “Trabajos Prácticos – Unidad 2 – Videos Complementarios” del Campus (alguno de ellos puede incluir referencias un TP domiciliario acerca de este tema, que se llevó a cabo en pandemia, pero no en 2022, y cuya explicación –por si le resultara de interés explorar esa posibilidad en forma domiciliaria, o llevarla a otro espacio curricular- se encuentra en el video 3 – *Experimento “casero”* en la misma sección. La serie de 3 videos titulados “*La absorción de luz y la ley de Lambert Beer*” (sección “Trabajos Prácticos – Unidad 2 – Material Adicional” incluye una explicación detallada y clara acerca de la Ecuación de Lambert-Beer.

2.3.1 Átomos: Espectro de emisión del átomo de hidrógeno – Serie espectroscópica visible – Uso de la fórmula de Rydberg

2.3.1.1 Objetivos

- Obtener el espectro de emisión del átomo de hidrógeno en el visible.
- Determinar las longitudes de onda de las líneas de emisión.
- Caracterizar el patrón de líneas espectrales en función de la fórmula empírica de Rydberg y determinar el valor de la constante del mismo nombre.

2.3.1.2 Introducción

En un estado excitado, un átomo posee mayor energía que en su estado fundamental. Esta energía en exceso pudo adquirirse por interacción con un campo eléctrico, electromagnético, o por impacto con otra partícula. Existen distintos mecanismos para deshacerse parcial o totalmente de ese exceso de energía, siendo la emisión de luz uno de ellos. El espectro de emisión es característico de la estructura electrónica del átomo.

De acuerdo con la mecánica cuántica, los electrones sólo pueden existir en ciertos estados caracterizados por una energía bien determinada. Al excitarse un átomo, un electrón en un estado de baja energía (*inf*, cercano al núcleo) es promovido a un estado superior (*sup*, más alejado del núcleo). La cantidad de energía obtenida es igual a la diferencia de energía entre ambos estados, $\Delta E_{\text{abs}} = E_{\text{sup}} - E_{\text{inf}}$. Si la excitación se llevó a cabo a partir de la **absorción** de un fotón de luz de longitud de onda λ_{fot} , se cumple

$$\Delta E_{\text{abs}} = E_{\text{fot}} = h c / \lambda_{\text{fot}}$$

donde $c = 3 \times 10^8$ m/s es la velocidad de la luz en el vacío y $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J.s es la constante de Planck. El proceso inverso a la absorción se denomina **emisión**, siendo ahora λ_{fot} la longitud de onda del fotón emitido, de acuerdo a

$$|\Delta E_{\text{emis}}| = E_{\text{fot}} = h c / \lambda_{\text{fot}}$$

En 1885, Johann Jacob Balmer comprobó por ensayo y error que las longitudes de onda de las líneas *visibles* del espectro de emisión del hidrógeno eran reproducidas por una fórmula simple

$$\frac{1}{\lambda} = -\mathcal{R} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad (1)$$

en la cual, cada línea observada en el espectro correspondía a $n = 3$, $n = 4$, y así sucesivamente. La constante \mathcal{R} se denomina constante de Rydberg, en honor a Johannes Robert Rydberg, quien en 1889 generalizara la fórmula de Balmer para cualquier transición del espectro de emisión del átomo de hidrógeno, siendo

$$\frac{1}{\lambda} = -\mathcal{R} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (2)$$

donde ahora:

$n_i = 1, n > n_i$	Serie de Lyman (ultravioleta)
$n_i = 2, n > n_i$	Serie de Balmer (visible)
$n_i = 3, n > n_i$	Serie de Paschen (infrarrojo)

2.3.1.3 Equipamiento

PRECAUCIÓN:

En este experimento, la excitación se logra al encender una lámpara de descarga que contiene hidrógeno gaseoso. La misma opera con alta tensión. No tocarla cuando esté en funcionamiento.

La lámpara de descarga se encuentra instalada en el interior de un gabinete y se halla conectada a un dispositivo de encendido (fuente) a través de 2 cables. El espectro de la luz visible emitida por la lámpara se mide empleando un espectrofotómetro Ocean Optics Red-Tide, cuyo uso se describe en el **Anexo**. El espectrofotómetro debe fijarse al gabinete en la posición correcta, sobre un soporte de aluminio construido a tal efecto. **Esta operación debe ser realizada con cuidado por un/a docente.** El gabinete posee una lente y un espejo a 45° que dirigen la radiación emitida por la lámpara de hidrógeno hacia el detector del espectrofotómetro. La lámpara de hidrógeno también emite una baja intensidad en el ultravioleta, por lo cual el arreglo experimental está diseñado para que la luz no tome contacto con quien esté operando el equipo.

2.3.1.4 Procedimiento experimental

ATENCIÓN: Esta operación debe ser supervisada por un/a docente.

1. Verificar que el controlador de la lámpara se encuentre enchufado a la línea de tensión protegida por un disyuntor diferencial.
2. Verificar que los 2 cables de la lámpara estén conectados al dispositivo de control, controlando que la polaridad sea la correcta.

3. Verificar que el espectrofotómetro se encuentre en posición, conectado a la PC, y que el programa Overture haya sido ejecutado y esté listo para adquirir datos (ver Apéndice para consultar en cuanto al uso del espectrofotómetro).
4. Encender la fuente de la lámpara. Para ello colocar el switch primario (ficha cuadrada roja al frente del gabinete de la fuente) en la posición 1. Se encenderá un LED de color verde.
5. Para encender la lámpara, **“presione y suelte”** el botón de ignición (ficha redonda). Se prenderá un LED amarillo que indica que la lámpara se está calentando para su encendido automático. Después de unos 45 segundos, el LED amarillo comenzará a titilar; luego se apagará, y se encenderá un LED rojo, que significa que la lámpara está encendida. Así permanecerá durante unos 30 segundos. Durante ese tiempo, debe tomar los espectros de emisión.
6. **La lámpara se apaga automáticamente** (se apaga el LED rojo y se enciende nuevamente el verde) y entra en un periodo de espera de 40 segundos, durante el cual no se puede volver a activar el botón de ignición.

NO intente volver a encender la lámpara hasta que se haya cumplido el período de espera.
Recuerde que no debe tocar el gabinete de la lámpara mientras esté encendida (LED amarillo/rojo prendido).

Adquisición del espectro de líneas

Emplee el programa Overture. El espectro visible de emisión del hidrógeno posee líneas de alta y baja intensidad (particularmente son débiles las líneas ubicadas hacia el azul). Para poder registrar todas las líneas de Balmer, se debe entonces regular el tiempo de integración. Se recomienda emplear un tiempo de integración del orden de los 100 ms para registrar correctamente (sin observar saturación) las líneas intensas, y de 1000 ms para registrar las líneas menos intensas. También se puede optimizar el número de trazas que deben promediarse a los efectos de minimizar el ruido.

2.3.1.5 Análisis:

1. Asigne a cada línea de emisión del hidrógeno el número n correspondiente, de acuerdo con la ecuación (1).
2. Grafique $1/\lambda$ versus $1/n^2$. A partir de ese gráfico, calcule el valor de la constante de Rydberg por 2 métodos: gráficamente, y a través de un ajuste lineal.
3. Compare las longitudes de onda medidas con aquellas que figuran en tablas.

2.3.2 Moléculas: Espectros de absorción de moléculas-Ley de Lambert-Beer-Curva de calibración

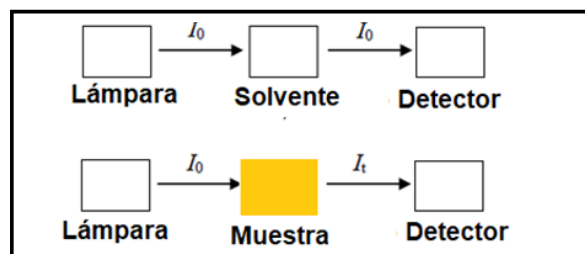
2.3.2.1 Objetivos

- Familiarizarse con las técnicas espectroscópicas y el uso de los espectrofotómetros.
- Obtener los espectros de absorción de diferentes moléculas.
- Verificar la Ley de Lambert-Beer.
- Determinar la concentración de una muestra incógnita a partir de la realización de curvas de calibración con mediciones espectroscópicas.

2.3.2.2 Introducción:

En un experimento de absorción se mide la intensidad de luz (el número de fotones) de una dada longitud de onda (o energía) que llega al detector en un intervalo de tiempo dado.

La medida se realiza en presencia de la muestra (I_t) y en ausencia de la misma (I_0). Se mide la luz transmitida por la solución o muestra que llega al detector (I_t). Se mide la intensidad de luz que atraviesa el solvente en el que está disuelta la muestra (usualmente llamado “blanco”) que puede coincidir con la intensidad de la lámpara, I_0 .



Se dice entonces que la luz transmitida por la muestra se mide respecto de un blanco. La transmitancia es la fracción de luz incidente transmitida por la muestra. Es adimensional y varía entre 0 y 1.

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (1)$$

Otro valor que se emplea es la **absorbancia (A)** de una muestra que se define como:

$$A = -\log(T) \quad (2)$$

Tanto T como A dependen de la molécula que absorbe y de la longitud de onda, λ (¿Por qué?). Por esto último se las suele expresar respectivamente como $A(\lambda)$ y $T(\lambda)$.

Espectros de Absorción: Un espectro de absorción representa la absorbancia de la muestra para cada longitud de onda incidente.

Para medir los espectros de absorción de una sustancia se utilizan equipos conocidos como espectrofotómetros. Los hay de dos tipos: los de barrido y los de arreglo de diodos. Los detalles pueden encontrarse en las **páginas 7 y 8 de la Introducción de esta Unidad**. La determinación de los espectros se llevará a cabo en el laboratorio utilizando los espectrofotómetros de arreglo de diodos.

Ley de Lambert Beer

Existe una ecuación que relaciona la absorbancia con la concentración de la especie que absorbe y con el camino óptico. Ésta es conocida como **ecuación de Lambert-Beer**

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot C \quad (3)$$

En donde $\varepsilon(\lambda)$ es una magnitud característica de cada sustancia llamada absorptividad molar (en unidades de $M^{-1}cm^{-1}$) o absorptividad específica ($g^{-1}.cm^{-1}$) dependiendo de las unidades empleadas.

Existe un valor de ε para cada longitud de onda λ y este valor aporta información acerca de cuánto es capaz de absorber la muestra a una dada λ a concentración y camino óptico unitarios. C es la concentración de la muestra (en unidades de molaridad, o de g/L) y l es el camino óptico (cm). Ver Figura 1

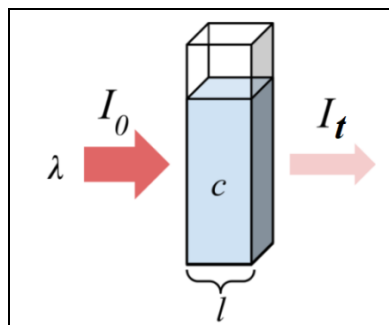


Figura 1

Simulación interactiva recomendada:

https://phet.colorado.edu/sims/html/beers-law-lab/latest/beers-law-lab_es.html

2.3.2.3 Procedimiento experimental:

i) Determinación de los espectros de absorción

Deberá obtener los espectros de absorción de las siguientes soluciones en los intervalos indicados:

- a) CoSO_4 0,05 M (desde 400 hasta 600 nm)
- b) KMnO_4 2×10^{-4} M (desde 450 hasta 650 nm)
- c) Azul de timol 6×10^{-5} M en medio neutro (desde 350 hasta 550 nm)

Notar que las soluciones a utilizar en este paso se corresponden con alguna de las soluciones diluidas a preparar en el punto siguiente, por lo que no es necesario prepararlo dos veces. Para realizar esta determinación se empleará un espectrofotómetro, cuyo uso se describe en el anexo.

Cada estudiante o comisión obtendrá el espectro de absorción de una única sustancia (a, b ó c) que le será asignada por el/la docente al inicio de la práctica.

ii) Variación de la absorbancia con la concentración: Ecuación de Lambert-Beer

Se analizará la variación de la absorbancia a una λ fija, correspondiente al máximo valor de absorbancia determinado en el punto anterior, para cinco soluciones de diferente concentración.

Cada estudiante o comisión trabajará con una de las soluciones madre propuestas (la que le fuera asignada previamente por el/la docente) y realizará las 5 diluciones.

1. Prepare una serie de soluciones - por dilución a partir de la solución madre existente en el laboratorio - según el siguiente esquema:

Solución Madre	Soluciones diluidas
CoSO ₄ 0,1 M	1x10 ⁻² M ; 2x10 ⁻² M ; 5x10 ⁻² M ; 6x10 ⁻² M ; 8x10 ⁻² M
KMnO ₄ 2x10 ⁻³ M	4x10 ⁻⁵ M ; 8x10 ⁻⁵ M ; 1x10 ⁻⁴ M ; 2x10 ⁻⁴ M ; 4x10 ⁻⁴ M
Azul de Timol 1x10 ⁻⁴ M	1x10 ⁻⁵ M ; 2x10 ⁻⁵ M ; 5x10 ⁻⁵ M ; 6x10 ⁻⁵ M ; 8x10 ⁻⁵ M



Para realizar las diluciones se dispone de pipetas aforadas de 1,00 mL ; 2,00 mL ; 5,00 mL ; 10,00 mL ; 15,00 mL ; 20,00 mL y 25,00 mL; y de matraces aforados de 25,00 mL; 50,00 mL y 100,00 mL

RECUERDE: Las diluciones se preparan empleando pipetas aforadas de volúmenes adecuados para tomar la solución concentrada y trasvasarla a un matraz aforado, llevando a volumen en el mismo con agua destilada. **Determine la manera óptima de hacer las diluciones en base a las pipetas y matraces aforados de que disponga. Los valores de la tabla indican la concentración de las soluciones diluidas a preparar.**

2. Trasvase una parte de las soluciones preparadas a tubos de ensayos limpios y rotulados (ya que para la medición de los espectros sólo se necesitan unos pocos mL de la misma y necesitará el mismo matraz para la preparación de varias diluciones).

3. Una vez que cuente con las 5 soluciones de diferente concentración en los tubos de ensayo ubicados en una gradilla, diríjase al espectrofotómetro llevando consigo la gradilla, papel para secar, un vaso de precipitados grande con el rótulo “descarte” escrito y la piseta cargada con agua destilada.

4. Encienda el equipo y lleva a cabo los pasos indicados en el anexo hasta obtener la ventana de absorbancia en función de la longitud de onda (λ) (Llegar hasta el paso 2 del anexo completo). En este procedimiento utilice como **blanco dentro de la cubeta al agua destilada**, y recuerde secar el exterior de la cubeta y colocarla siempre en la misma posición para todas las determinaciones. **Al determinar el tiempo de integración a utilizar verifique que no ocurra saturación** (se observa una recta horizontal en los gráficos de cuentas vs λ) **en ninguna parte del rango de λ de interés para su sustancia**. Si necesita ayuda consulte a sus docentes.

5. Trabaje en modo *play* en el equipo (). Coloque en la cubeta la cantidad necesaria de la solución que le corresponde (a, b ó c) del punto i) (como para que se llenen 2/3 de la misma) y ubíquela en el equipo. Espere unos segundos a que se registre el espectro de absorción y luego presione el ícono () para exportar los datos y cópielos en una planilla de Excel.

6. Seleccione la longitud de onda correspondiente al máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) de absorción. Retire la cubeta, descarte la solución y enjuáguela con agua destilada. Enjuague la cubeta con una pequeña porción de la solución más diluida a utilizar del punto ii) y descártela. Coloque la solución más diluida a medir en la cubeta, ubíquela en el equipo, espere unos segundos y registre el valor de absorbancia a la longitud de onda del máximo. También exporte los datos y cópielos en el Excel.

7. Descarte la solución anterior, enjuague la cubeta con una pequeña porción de la solución de la siguiente concentración; luego coloque otra porción de dicha solución en la cubeta, registre el valor de absorbancia a $\lambda_{\text{máx}}$ y exporte los datos al Excel.

8. Repita el procedimiento hasta medir las cinco soluciones.

9. Determine la concentración de una solución incógnita (suministrada por sus docentes) del mismo compuesto que empleó para verificar el cumplimiento de la ecuación de Lambert-Beer. Para ello mida la absorbancia de la solución como hizo en los casos anteriores, enjuagando previamente la cubeta con un poco de la solución a medir. Si la absorbancia es muy alta, prepare una dilución apropiada de forma tal que la concentración se encuentre dentro del intervalo de calibración. Con el valor de absorbancia medido interpole en la recta de calibración y determine la concentración de su muestra.

2.3.3 PREGUNTAS PARA AFIANZAR LOS CONCEPTOS DE LA UNIDAD (se sugiere discutir las en grupo)

Conceptos asociados a emisión en átomos

1) Discuta si la fórmula de Rydberg (Ec. 2, sección 2.3.1.2) posee un fundamento en la Mecánica Cuántica.

Conceptos asociados a absorción en moléculas

2) ¿Qué ocurre en una molécula con la energía luego de ser absorbida?

3) Indique si c/u de las siguientes afirmaciones es correcta o incorrecta. Fundamente sus respuestas:

- Las transiciones electrónicas de las moléculas se encuentran en el infrarrojo porque la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales tiene ese orden de energía.

- El color amarillo que adquiere una llama en la que se vierte sal de mesa se debe a la emisión de los átomos de Na; el color violeta de las soluciones acuosas de permanganato, a la emisión de los átomos de manganeso.

- Si se diluye una solución de CoSO_4 0,05 M a la mitad, se observará que, para todas las longitudes de onda la intensidad del espectro disminuye a la mitad (manteniendo el camino óptico constante).

- La solución de azul de timol en medio neutro es amarilla; por lo tanto, esta sustancia absorbe en el amarillo.

Conceptos asociados al trabajo experimental

4) En la determinación de un espectro de absorción ¿Por qué es necesario ajustar la absorbancia del blanco a cero?

5) Un alumno olvida restar la absorbancia del blanco a la absorbancia de las soluciones con las que quiere comprobar la ecuación de Lambert-Beer. Indique cuál o cuáles de los siguientes resultados son compatibles con ese error:

- Obtiene una relación no lineal entre la absorbancia y la concentración.

- Obtiene una relación lineal entre la absorbancia y la concentración, pero la pendiente es menor que la verdadera.
- Obtiene una relación lineal entre la absorbancia y la concentración, pero la ordenada al origen no es nula.
- Observa que la absorbancia disminuye con la concentración.

Fundamente sus respuestas.

6) ¿Por qué se especifica en el trabajo práctico que el azul de timol debe estar en medio neutro? (Intente esbozar una respuesta con sus conocimientos actuales; retome esta pregunta en la Unidad 9)

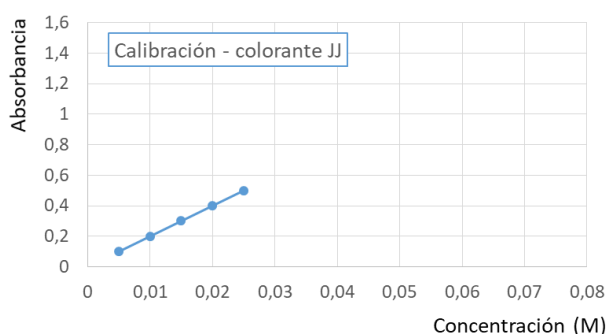
7) Se quiere averiguar la concentración de una muestra de una cierta sustancia X. Para ello se preparan soluciones de X de concentraciones conocidas en el intervalo $1,2 \times 10^{-2}$ M y 10^{-4} M. A una de estas soluciones se le mide el espectro de absorción, observando un máximo a 470 nm. Las absorbancias a 470 nm para cada una de las soluciones de concentración conocida, medidas en una celda de 0,5 cm de camino óptico, son:

C (M)	A (470 nm)
10^{-4}	0,09
4×10^{-4}	0,35
8×10^{-4}	0,68
$1,2 \times 10^{-3}$	1,01

La absorbancia de la solución incógnita a la misma longitud de onda es 0,54.

¿Cuál es la concentración de X en la solución incógnita?

8) Un/a analista de laboratorio determina la curva de calibración que se muestra en la figura de la derecha para soluciones de un colorante, midiendo la absorbancia a la longitud de onda del máximo de absorción. Luego mide, a la misma λ , la absorbancia de una solución del mismo colorante, cuya concentración desconoce. En base al valor medido ($A = 1,4$), concluye que la concentración es 0,07 M. Analice qué tan confiable es ese resultado.






9) (Desafío adicional) Para una mezcla de $K_2Cr_2O_7$ y $KMnO_4$ disueltos en agua se encontró que la absorbancia medida en una cubeta de 1 cm es 0,932 a 440 nm y 0,778 a 545 nm. Teniendo en cuenta los siguientes coeficientes de absorción molar (expresados en $M^{-1}cm^{-1}$): $KMnO_4$ (440 nm): 95, $KMnO_4$ (545 nm): 2350, $K_2Cr_2O_7$ (440 nm): 369, $K_2Cr_2O_7$ (545 nm): 11. ¿Cuál es la concentración de $K_2Cr_2O_7$ y de $KMnO_4$ en la solución mezcla, expresadas en g / 100 mL?

2.3.4 BIBLIOGRAFÍA

- "Principios de Química", Atkins, Jones. Editorial médica panamericana.
- "Química General", Petrucci, Harwood, Herring. Prentice Hall.

2.3.5 Anexo A

Uso del espectrofotómetro “Ocean Optics Red-Tide” y el programa “Overture”

- 1- Encender la computadora y conectar a la entrada USB el espectrofotómetro, luego abrir el programa “Overture”
- 2- En modo intensidad () adquirir el espectro “negro” () con la cubeta negra.
- 3- Adquirir el espectro del blanco a utilizar, con la cubeta con solución del blanco. Ajustar el tiempo de integración de forma tal que la intensidad a la longitud de onda deseada sea el 85 % de la intensidad de saturación del equipo (85% de 4000) y presionar .

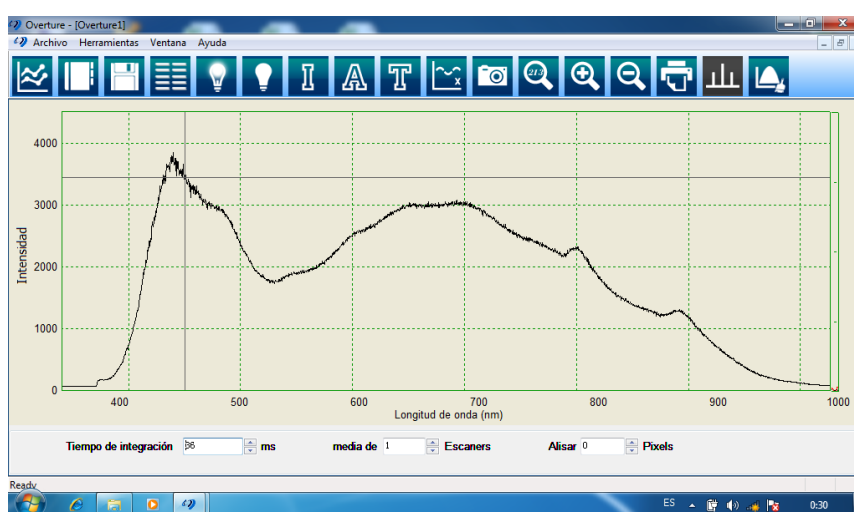


Figura 1: Espectro de intensidad de un blanco de H₂O

- 4- Pasar a modo absorbancia. Pulsar .

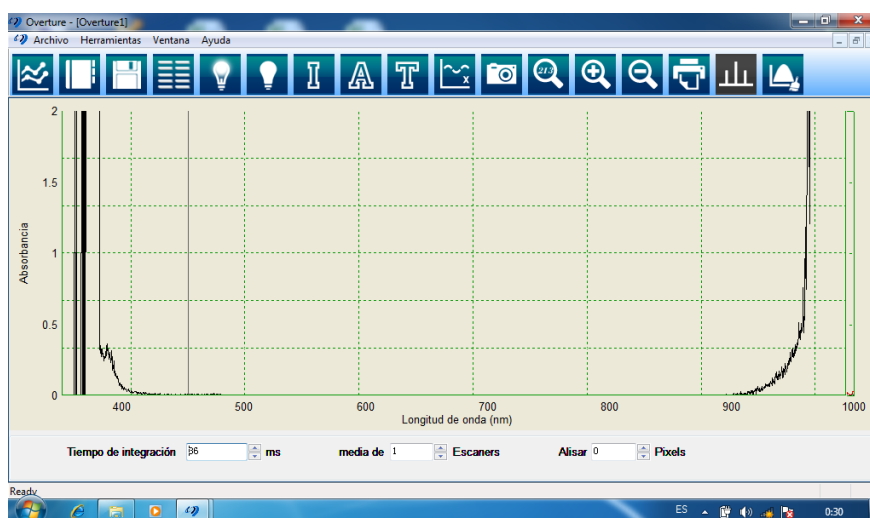


Figura 2: Espectro de absorbancia de un blanco de H₂O

- 5- Preparar el programa para adquirir absorbancia a una dada longitud de onda:


Presionar icono de ejes: 
Elegir la opción “Ley de Lambert-Beer”



Figura 3: Cuadro para seleccionar tipo de trabajo

6- En la ventana siguiente completar: Coeficiente de absorción molar: $1 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Paso óptico: 1 cm. Longitud de onda: la que necesite emplear, aquí se ejemplifica con 450 nm

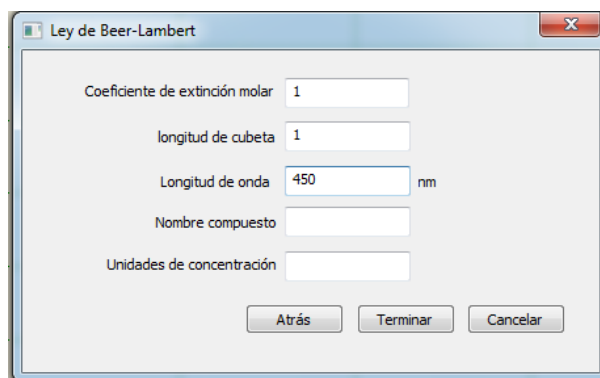


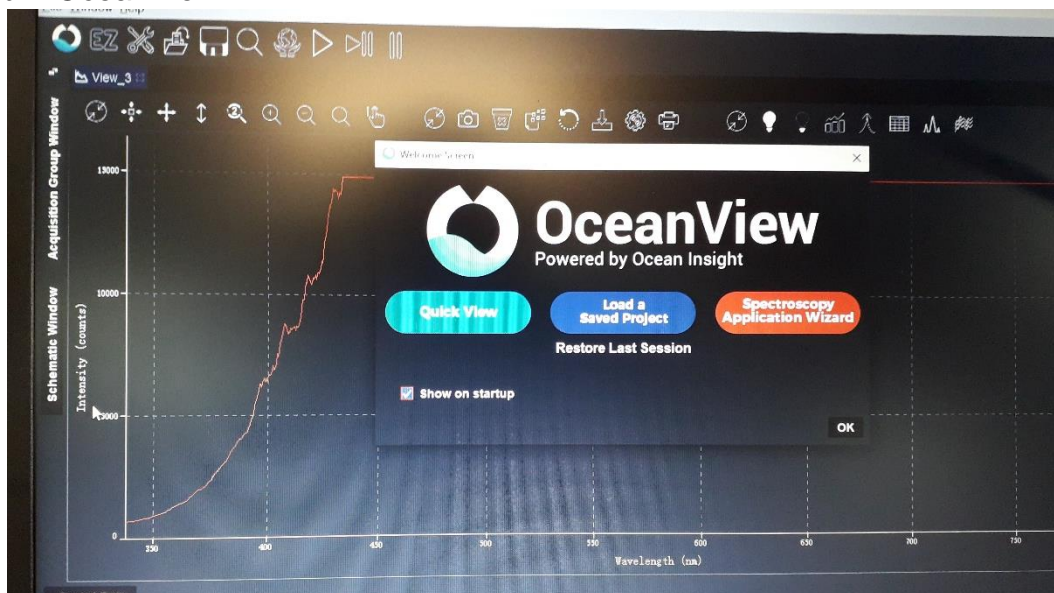
Figura 4: Cuadro para trabajo con concentraciones

Usando un coeficiente de absorción de $1 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ los valores obtenidos serán, directamente, las absorbancias. La longitud de onda seleccionada será la de trabajo, en este caso como ejemplo, para un experimento a 450 nm.

2.3.6 Anexo B

Uso del espectrofotómetro “Ocean Optics” y el programa “Ocean View”

1. Abrir OceanView



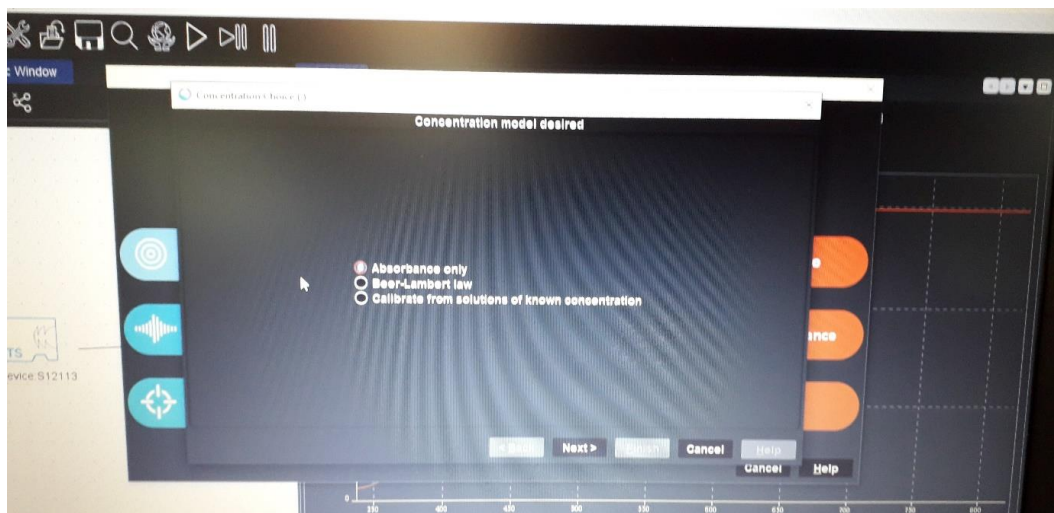
2. Cerrar ventana de inicio y hacer click en símbolo Ocean View

a. Se abre el siguiente menú:



Seleccionar Absorbancia

b. Seleccionar absorbance only Hacer click en Next>



- c. Se abre la ventana “Set Aquisition Parameters”. Ingresar, para la parte 2.3.2.3. del práctico, los siguientes valores:

Integration time: 40 ms

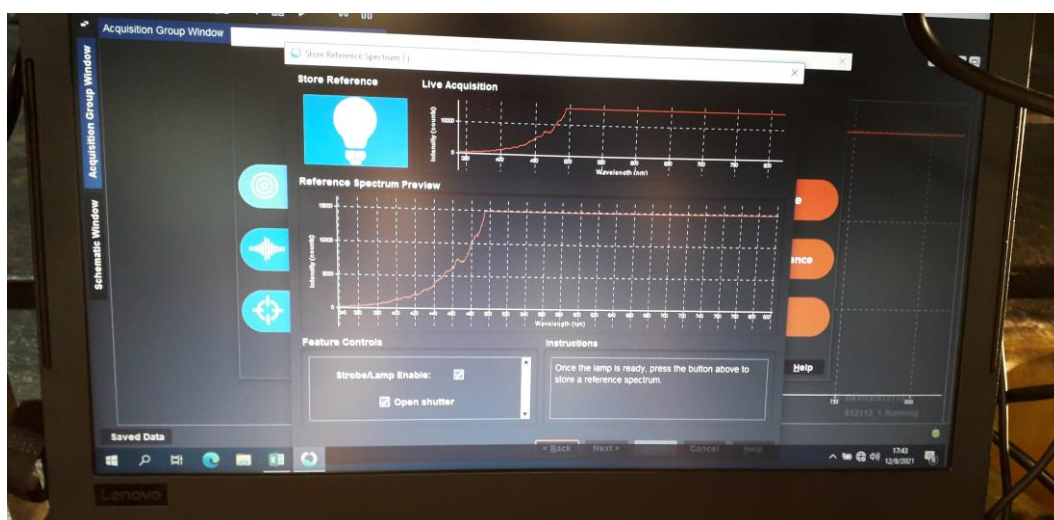
Scans to average: 10

Strobe/Enable Lamp: tildar

- d. Colocar el blanco (referencia). Hacer click en el ícono de la lamparita



.Esperar a que aparezca el espectro en la ventana Reference Spectrum Preview. Hacer click en Next>



- e. Retirar el blanco y colocar el background (celda negra). Hacer click en el

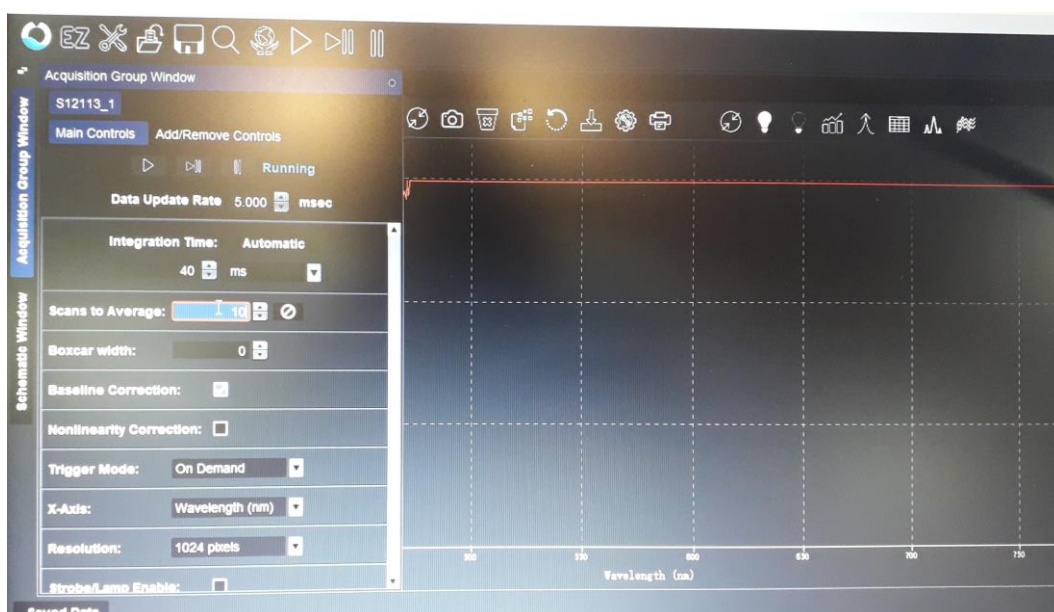


ícono de la lamparita (al hacer click se colorea de celeste como se observa en la siguiente figura). Esperar a que aparezca el espectro en la ventana Background Spectrum Preview



Hacer click en Finish

3. Aquisition group window



- Data update rate: 5000 ms
- Integration time: 40 ms
- Scans 1
- Strobe/enable lamp: marcar

4. Para exportar los datos hacer click en  en la barra superior. Pegar en una hoja de cálculos como Excel o similar

Nota:

- La ventana de adquisición de absorbancia en tiempo real demora unos segundos en actualizar.

Modelo de INFORMES de los Trabajos Prácticos de la UNIDAD 2

Átomos: Espectro de emisión del átomo de hidrógeno – Serie espectroscópica visible – Uso de la fórmula de Rydberg

Objetivos:

.....

.....

.....

Procesos que ocurren en la lámpara:

.....

.....

.....

.....

.....

Transición $n \rightarrow n_i=2$	Longitud de onda de la(s) Transición(es) λ (nm), experimental	Longitud de onda de la(s) Transición(es) λ (nm), bibliografía*	Energía de la(s) Transición(es) (kJ/mol), bibliografía
$\rightarrow 2$			
$\rightarrow 2$			
$\rightarrow 2$			
$\rightarrow 2$			

Adjuntar gráfico de $1/\lambda$ vs. $1/n^2$ con el correspondiente ajuste lineal. Obtener la constante de Rydberg y compararla con el valor bibliográfico* (calcular la diferencia relativa porcentual entre estos valores e interpretarla en función de la cantidad de cifras significativas de λ en cada caso)

* Indicar fuente bibliográfica:

Moléculas: Espectros de absorción de moléculas - Ley de Lambert-Beer - Curva de calibración

Objetivos:

.....
.....
.....
.....

Determinación de espectros de absorción

Solución empleada:.....Concentración (M):.....l
(cm).....

Adjuntar espectro.

Variación de la absorbancia con la concentración. Verificación de la Ley de Lambert-Beer

Solución:..... λ del máximo de absorción (nm):.....
l(cm):.....

Concentración (M)	A

Adjuntar gráfico con su correspondiente línea de tendencia.

ϵ_{λ} ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$) =.....

Determinación de la concentración de una muestra incógnita.

Dilución empleada:Absorbancia medida:.....

Concentración determinada (atención, tenga en cuenta la dilución efectuada)

.....

Conclusiones

Comentar los resultados obtenidos en la parte experimental del Trabajo Práctico.

This image shows a full page of white paper with horizontal dotted lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page, providing a guide for handwriting practice. There are no margins, text, or other markings on the page.