

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS PROGRAMAS VIGENTES DE FISICA Y FISICOQUIMICA EN LA FACULTAD DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO

P R E S E N T A:

BEATRIZ E. RUIZ SANTOYO

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

ALFREDO ZUBIETA BADILLO

MEXICO, D.F.

319

1975.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS TESU
AGE _____
FECHA 1975
PROC H.F. 307



QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

Presidente.	Ing. Q. Julio García Stahl.
Vocal.	Dr. César Rincón Orta.
Secretario.	Dra. Sara Meza de Höjer
1er. Suplente.	Fis. Humberto Arriola S. María
2o. Suplente.	Q. Juan Fernández González
Sitio donde se desarrolla el tema:	Biblioteca de la Fac.de Quí- mica. U.N.A.M.

SUSTENTANTES

Beatriz E. Ruiz Santoyo.

Alfredo Zubieta Badillo.

ASESOR DEL TEMA

Ing. Quim. Julio García Stahl.

I N D I C E

	PAG .	
CAPITULO I	INTRODUCCION	1
CAPITULO II	DESARROLLO HISTORICO	5
CAPITULO III	PROGRAMAS VIGENTES DE FISICA	29
CAPITULO IV	DESARROLLO Y RELACION DE LOS PROGRAMAS DE FISICOQUIMICA Y FISICA.	55
CAPITULO V	DISCUSION	244
CAPITULO VI	CONCLUSIONES	253
BIBLIOGRAFIA		256

I

INTRODUCCION

INTRODUCCION

¿Cuáles son los elementos mínimos de Física y Matemáticas necesarios para manejar la Fisicoquímica a un nivel universitario?. ¿Y qué tan factible es que un estudiante sin tener conocimientos de la Física pueda entender y manejar (comprender) los conceptos fisicoquímicos.?

Podemos decir, que basados en el estudio hecho en esta tesis, y en un desarrollo histórico breve de las ciencias Física y Química, establecemos a la Fisicoquímica como una relación que hay entre éstas, y no, como una nueva ciencia.

No obstante, creemos justificada la existencia de los cursos que se imparten bajo el nombre de Fisicoquímica dentro de la facultad, puesto que éstos los podemos considerar como los fundamentos físicos de la Química Moderna, siempre y cuando no se pierda de vista esta materia como mera relación de dos ciencias importantes para las diferentes carreras dentro de la facultad de Química.

Ahora bien, para saber los elementos mínimos de Física y Matemática necesarios para la comprensión de la Fisicoquímica, tuvimos que desarrollar los programas de Fisicoquímica, por lo menos los cursos I, II y III; ya que en éstos, se ven las generalidades de la Fisicoquímica impartida en la facultad.

Este desarrollo fué lo más breve posible y seguramente faltarán cosas tal vez importantes, pero, a partir, de éste se hizo la relación de la Fisicoquímica con la Física, de una manera más "específica" y punto por punto, con lo que creemos que en un estudio más profundo posterior, servirá para estructurar los cursos, y no dar por sabidos conceptos Físico y Matemáticos, que se supone traen los alumnos de sus estudios de la preparatoria.

Queda entonces claro, que un alumno solamente -- cuando posee las bases Físicas y Matemáticas necesarias, puede hacer suyos los conocimientos que se imparten como Fisicoquímica.

¿A que le llamamos estructurar una materia y porqué

es importante?

Se necesita explicar más detalladamente lo que queremos decir por la estructura de una materia. Captar la estructura de un asunto es entenderlo en una forma que permita a muchas otras cosas relacionarse significativamente con él. Aprender estructura, resumen, es aprender como están relacionadas las cosas. Es decir, poder transferir y aplicar. Podemos considerar como el objetivo tal vez más general de la educación el cultivo de la excelencia; pero debe aclararse en que sentido se usa esta frase. Se refiere no solamente a formar en la escuela al mejor estudiante, sino también a ayudar a cada estudiante a que realice su desarrollo intelectual óptimo. La buena enseñanza que subraya la estructura de una materia es probablemente más valiosa para el estudiante menos capaz que para el bien dotado.

Los planes de estudio deben de dar a los alumnos una comprensión de la estructura fundamental de la materia, puesto que ésto hace que el contacto limitado que tiene el estudiante con el material que ha de aprender influya en su manera de pensar.

La enseñanza y el aprendizaje de la estructura, más bien que la simple maestría en hechos y técnicas, se haya en el problema clásico de la transferencia.

La transferencia del aprendizaje se produce cuando el saber de una persona, en una situación influye en su aprendizaje y su actuación en otras situaciones. Si no hubiera transferencia alguna del aprendizaje, se produciría la necesidad de enseñar específicamente, a los estudiantes, todos y cada uno de los actos que habrán de llevar a efecto en cualquier situación. Cuando se dice que el objetivo central de la educación es aumentar la capacidad del alumno para pensar, estamos hablando de transferencia. En esencia consiste en aprender no una habilidad, sino una idea general, que puede ser usada luego como base para reconocer sus siguientes problemas como casos especiales de la idea originalmente dominada. La continuidad del aprendizaje que se produce por la transferencia depende de dominio de la estructura en cuestión. Es decir, para que una persona esté en condiciones de reconocer la aplicabilidad o inaplicabilidad de una idea a una situación y ampliar su

aprendizaje respectivo, debe tener presente la naturaleza general del fenómeno que se está ocupando. Cuanto más fundamental o básica sea la idea que ha aprendido casi por definición, tanto mayor será su alcance de aplicabilidad de nuevos problemas.

Tal vez, la cosa más básica que pueda decirse -- acerca de la memoria humana, después de un siglo de investigación es que los detalles, a menos que se coloquen dentro de un patrón estructural, se olvidan rápido. Estas representaciones simplificadas tienen lo que puede designarse como un carácter regenerativo. Lo que hace el aprendizaje de los principios generales o fundamentales, es asegurar que la pérdida de memoria, no signifique pérdida total, sino que lo restante no permita reconstruir los detalles cuando se necesite.

El enseñar tópicos específicos o habilidades sin poner en claro su contexto, en la más amplia estructura fundamental de conocimiento, es cosa antieconómica en varios sentidos profundos. En primer lugar, tal enseñanza hace excesivamente difícil generalizar, partiendo de lo que ha aprendido, hacia lo que encontrará más tarde. En segundo lugar, el aprendizaje que se ha quedado corto para percibir los principios generales tiene muy poca recompensa en términos de estímulo intelectual. La mejor manera de -- crear interés en una materia es hacerla digna de conocerse, lo que significa hacer el conocimiento utilizable en el pensamiento propio, -- más allá de la situación que ha tenido lugar el aprendizaje. Tercero: El conocimiento que se ha adquirido sin suficiente estructura -- para coordinarlos es un conocimiento susceptible de olvidarse. Una serie desconectada de hechos tiene en la memoria una vida media -- corta y lastimosa. Organizar hechos en términos de principios e -- ideas, de los cuales puedan inferirse aquellos, es el único medio -- conocido de reducir el rápido ritmo de pérdida de la memoria humana.

II

DESARROLLO HISTORICO.

DESARROLLO HISTORICO

El físico moderno enfoca sus problemas según un plan completamente definido que los alejandrinos conocieron vagamente, y que fue enseñado a los modernos por Roger Bacon, Leonardo de Vinci, Francisco Bacon, Galileo y otros.

Leonardo estaba de acuerdo con Aristóteles al insistir en que sólo el razonamiento matemático puede dar la completa certeza en cuestiones de ciencia; pero se apartó de Aristóteles en que éste lo tenía por un ideal deseable pero que en su mayor parte es imposible de alcanzar. Una ciencia, decía Leonardo, debería basarse en la observación; examinar las observaciones mediante la matemática y terminar con un experimento concluyente para probar las conclusiones finales.

La "Física" griega era algo por entero diferente en su actitud general, frente a la vida, resultaba en muchos casos un positiva aversión contra el aumento de conocimiento mediante la experimentación. En los asuntos ordinarios de la vida estimaban la actividad espiritual muy superior a la Física, a la cual, pensaban, era indigna de hombres libre y solo propia de esclavos.

Por esta razón, los griegos, atrasaron o detuvieron el adelanto de la Física. Era natural que los griegos, al contestar la pregunta "¿De qué están hechas las cosas?" contestaran como Tales de Mileto con la sencilla palabra "agua", (la que al existir puede tomar las siguientes formas: niebla, agua y tierra). Anaximandro el evolucionista, sostuvo que el constituyente básico de todas las cosas era un "medio continuo e infinito" que llenaba todo el espacio. Fue ésta la primera aparición del llamado "éter" que permaneció hasta principios de este siglo.

Cincuenta años después de Tales, Anaxímenes comparó las cosas en su naturaleza esencial con el "aire" (que tenía como formas: aire, agua, tierra y fuego). En el siglo IV a.c., los jónicos, Leucipo de Mileto y Demócrito sostenían que el universo no era otra cosa que átomos inalterables y el espacio que había entre ellos. Fís-

camente esta teoría tenía mucho en común con la teoría moderna atómica; pero no estaba basada en conocimiento ni en observación. Filosóficamente era casi idéntica al materialismo filosófico de hoy, y, de igual manera que éste, implicaba la negociación de libre albedrío. (Determinismo, Análisis Experimental de la Conducta, etc).

Euclides (330-275 a.c) fue un geómetra famoso cuyo libro más sobresaliente es el de sus "Elementos"; escribió libros de Astronomía, Música y Óptica, de los cuales ha sobrevivido solo el último. En éste presenta las leyes de la reflexión de la luz con toda exactitud. Luego, Arquímedes (287-212 a.c), el cual se le conoce mucho por su método de medir el peso específico de las sustancias, escribió, un cierto número de pequeños tratados, sobre diferentes temas, uno de los cuales fue sobre los principios de la palanca y la polea. Pero Arquímedes fue matemático por su propia inclinación, y mecánico e inventor por necesidad, en tanto que Herón de Alejandría inventó una serie de artificios mágicos y de juguetes mecánicos, siendo uno de los más dignos de notar, una máquina de vapor. Herón demostró que la ley de reflexión (ángulo de incidencia igual a ángulo reflejado) puede expresarse en forma alternativa diciendo que la luz sigue el camino más corto desde un punto a otro bajo la condición de encontrar el espejo en algún punto de reflexión.

Un gran astrónomo que nos encontramos en Alejandría es Tolomeo, el cual, además de sus descubrimientos a partir de observaciones en la astronomía, hizo un tratado sobre óptica en cinco tomos, en el último de estos tomos hace un estudio de los efectos astronómicos de la refracción de la luz, redactó tablas de refracción y enunció una ley de refracción que es casi exacta cuando el ángulo de refracción es muy pequeño ($\theta' = \mu \theta - \sqrt{\theta^2}$) la actual dice que $\sin \theta' = \mu \sin \theta$.

El principal suceso fue el ascenso y la caída del estudio de la Alquimia en el Siglo III. La palabra Alquimia la asociamos a toda suerte de necedades y fraudes; pero estrictamente hablando, debe simplemente denotar la primera forma de Química.

En la Edad Media (642-1453) hubo adelantos por -

los árabes en la Química y la Óptica. Dos hombres han sobrevivido en Química a la acción destructora del tiempo: Jabir ibn-Hayyam y -- Geber. El primero, explicó la manera de preparar el arsénico y el antimonio, como refinar los metales y como teñir telas y cueros, aparte de otros adelantos que hizo en Química aplicada. Fue menos feliz en el aspecto abstracto, introduciendo la falaz idea, de que la materia que se quemaba perdía algo de su sustancia. La Alquimia árabe, como la de Alejandría difería de la Química Moderna en sus fines más en que en sus métodos, limitándose al simple objetivo de transmutar las sustancias en oro o en plata. De esta suerte encontramos a Geber estudiando y mejorando los métodos tipo de entonces de evaporación, filtración, sublimación, fusión, destilación y cristalización, preparando el óxido y sulfuro de mercurio. Los ácidos nítrico y sulfúrico y la mezcla llamada "agua regia".

En Óptica, hubo una creciente apreciación de las posibilidades de instrumentos Ópticos. Alkindi de Basora y Bagdad -- (813-880) escribieron sobre refracción de la luz. Ibn Al-Haithan o Alhacén (965-1038) estudió además de la refracción, la acción de los espejos esféricos y parabólicos y el aumento producido por las lentes y resolvió el problema (de Alhacén) en hallar la relación entre las posiciones de una fuente de luz y su imagen formada por una lente.

Roger Bacon (1214-94). El más importante de los hombres de ciencia franciscanos. Su interés recorrió la mayor parte de las ciencias. Aunque también hubo otros que se interesaron por la ciencia siendo que la Iglesia se permitió ser tolerante, al menos por algún tiempo. Santo Tomás de Aquino, Robert Grosseteste, John Peckham, estos dos últimos escribieron sobre Óptica, y el obispo de Li----sieux (Oresme) que combatió la idea de la inmovilidad de la tierra.

Hasta el momento la ciencia era para unos pocos generalmente solo personas relacionadas con la Iglesia, en la Edad Media.

El conocimiento científico primitivo se había difundido de viva voz. Vino después la edad de las grandes bibliotecas, tales como las de Alejandría y Bizancio. Fuera de estas bibliotecas los libros eran caros y costosos. Los chinos, hacia principios de la era cristiana, habían inventado una especie de papel, que usaban para imprimir lámi

nas en el Siglo IX y para imprimir con tipos móviles en el Siglo XI. En Europa, se descubrió independientemente en el Siglo XIV, y desde entonces la impresión de libros se hizo posible en cantidades -- siempre crecientes.

El renacimiento científico comienza con Leonardo De Vinci (1452-1519) a quienes muchos consideran como el primer científico que desenredara su pensamiento de todas las ideas confusas y erróneas de la Edad Media. Dedicó a la pintura, escultura -- sus mejores energías, pero también sobresalió en diversos campos como en la Arquitectura, Ingeniería, Filosofía y en ciencias. En las ciencias aplicadas hizo planos y dibujos, modelos de máquinas voladoras, helicópteros, paracaídas, como igualmente para armas de tiro -- rápido y cañones de grueso calibre. Sus 750 dibujos anatómicos -- lo sitúan en primera fila entre los anatomistas del mundo. En Fisiología se anticipó a Harvey en su descubrimiento de la circulación -- de la sangre. En Astronomía pensaba que la Tierra era "una estrella parecida a las otras estrellas" (queriendo decir un planeta como los demás planetas) y sugirió la idea de un mundo heliocéntrico. -- En Mecánica dijo que "todo cuerpo pesa en la dirección en que se mueve" y afirmó que un cuerpo que cae aumenta su velocidad a -- medida que continúa su caída, anticipado el rasgo característico de la Mecánica de Galileo. Hizo estudios en Óptica y en Hidráulica, se anticipó a Newton pensando en que había leyes mecánicas inalterables, etc. Acaso el mayor servicio que Leonardo hizo a la -- ciencia fue la exposición de los principios que debían regir la investigación científica, expuesta al principio de esta introducción.

En esta época renacentista, la ciencia que más se la Astronomía, donde aparecen gentes como: Copérnico (1473-1543), Tico Brahe (1546-1601), y Giordano Bruno (1547-1600) como los -- más importantes.

El Siglo XVI produjo también notorios adelantos en Mecánica, que había progresado muy poco desde la época de Arquímedes. Dos individuos el flamenco Stevin de Brujas y el Italiano Galileo Galilei trabajaron independientemente. Stevin se interesó principalmente por la Mecánica de los cuerpos en reposo (Estática) y Galileo especial por la Mecánica de los cuerpos en movi-

miento (Dinámica).

Stevin (1548-1620) era un ingeniero de alta categoría en el ejército holandés. Su más notable éxito fue el descubrimiento de la ley "paralelogramo de fuerzas". También enunció el principio de los "desplazamientos virtuales", que se expresa vulgarmente diciendo que "lo que se gana en velocidad se pierde en fuerza". Esto se aplica de modo especial a los problemas de poleas y palancas. También experimentó algo en la caída de los cuerpos por la fuerza de gravedad junto con otra persona llamada Grocio, llegando a la conclusión de que dos cuerpos uno pesado y uno más ligero tardaban el mismo tiempo en caer.

Galileo (1564-1642). En Pisa se puso a trabajar para descubrir los verdaderos principios de la Mecánica. Empezó por dejar caer cuerpos de diferentes pesos desde la misma altura y observó que tardaban el mismo tiempo en caer. No obstante, ¿cómo se arregló para medir tan cortos períodos de tiempo, cuando los únicos métodos conocidos para medir el tiempo eran por medio de relojes de sol, por velas encendidas, lámparas de aceite, relojes de arena y clepsidras, Galileo mejoró la clepsidra de manera muy ingeniosa, dejando que el agua cayera a gotas en un recipiente y pesando luego la cantidad que había caído con gran exactitud, pero los tiempos a medir (al dejar objetos) eran todavía incómodamente cortos. En vista de esto Galileo redujo la velocidad en sus experimentos por medio de un plano poco inclinado en lugar de la caída vertical, en la creencia de que ambos casos obedecen a la misma ley.

Uno de los principales factores que hicieron que en el Siglo XVII tuviera su apogeo la ciencia, fueron la observación y la experimentación que vino a sustituir la fé.

Se puede decir que el hombre se había dado cuenta que no bastaban sus sentidos para conocer las profundidades de la materia. Se inventaron lo que podríamos llamar prolongaciones de los sentidos para el conocimiento del mundo que les rodeaba, ya para ese Siglo existía el microscopio y el telescopio no tardó en llegar. En -- Matemática el descubrimiento de los logaritmos hizo que se acortara el tiempo de realización de algunos cálculos.

En este siglo se fundaron las academias científicas - que disfrutaban de protección real. La primera que se fundó fue - en Napolés, Italia en 1560 "Academia Secretorum Naturae" y una sociedad semejante, L'academia "dei Lincei" existió en Roma desde 1603. En Florencia se fundo la "Academia del Cimento, en 1657, y bajo la protección del Gran Duque Fernando de Médicis.

Mientras en Londres, Carlos II fundó la Royal Society para el progreso del estudio de la materia, en 1662. En Francia - fundada por Luis XIV, en 1666 se estableció la Academie des - - Sciences. La Academia de Berlín en Alemania, fué fundada por - Federico de Prusia en 1700.

Todas aquellas sociedades tenían el mismo objetivo: - el aumento del conocimiento natural por medio de la libre discusión; pero sus actividades adoptaron distintas formas en los diferentes - - países.

Otro factor muy importante en este desarrollo fué el uso de la imprenta, cada vez más creciente, lo cual no sólo hizo posible que los conocimientos llegaran a todo el mundo, sino que - además fueran inmediatos dentro del amplio círculo.

Johan Kepler fue uno de los brillantes estudiosos de la Astronomía, en 1595, a la edad de 24 años publicó un libro; - Prodomus Dissertationum Cosmographicarum sen Mysterium Cosmogra-
phicarum, que aunque apoyaba un poco la tesis de Copérnico, era más bien un expresión de las ideas del autor. Empezó pensando - que tal vez el plan del universo era geométrico más que aritmético, y el gran paso en ésta evolución fue que la limitación del movimien-
to circular de los planetas se amplió a movimiento elíptico y en en- tonces los cálculos analíticos coincidían con las observaciones.

Publicó en 1609, un libro llamado Astronomía Nova en donde enunciaba como resultado de su trabajo las siguientes le-
yes:

1) El planeta se mueve describiendo una elipse, uno de cuyos focos es el sol (el planeta que había observado era Marte).

2) El radio vector que va del sol al planeta, recorre áreas iguales en tiempos iguales.

Nueve años después, publicó otro libro *Epitome Astronomi de Copernic*, en el cual extendía aquellas leyes a los demás -- planetas, a la Luna y a los cuatro últimamente descubiertos satélites - de Júpiter.

Pero su tercera ley la anunció en 1619 en su libro *Harmonices Mundi*, de la siguiente manera:

3) Los cuadrados de los tiempos que cada planeta - invierte en recorrer su órbita son proporcionales a los cubos de sus dis tancias al sol.

Con esta tercer ley se comprendían todos los aspectos del movimiento planetario. Estas leyes de Kepler han sido confirmadas por innumerables observaciones. Kepler mantenía el punto de vista aristotélico de que si un cuerpo está en movimiento hay algo que lo empuja detrás y reemplazó la rotación de la esfera de las estrellas fijas, por un solo eje en rotación para explicar estas órbitas elípticas, imaginaba a cada planeta como un imán cuyo eje señala siempre en la misma dirección, siendo ésta, dentro del plano en el que el planeta - hacía su revolución alrededor del sol, así cuando un planeta describía su órbita era atraído y repelido alternativamente por el sol, y era por eso que se producían alternativos aumentos y disminuciones de la distancia del planeta al sol por eso las órbitas eran elípticas.

Kepler no tuvo ni la menor sospecha que las fuerzas gravitacionales bastarían para explicar los movimientos de los planetas; en realidad pensaba que estos no podían mantener sus movimientos orbitales a menos que algunas fuerzas lo empujaran continuamente. Sin embargo, lo que se necesitaba para explicar los hechos observados, no era una fuerza de propulsión que mantuviera el planeta en movimiento continuo, sino una fuerza de atracción que cambiara continuamente la dirección del movimiento del planeta, y evitara de éste modo se alejara del sol en línea recta.

A mediados del Siglo XVII, Borelli, Hooke y Newton

se enfrentaron a un problema casi simultáneamente; Borelli estableció que no era posible que un planeta se alejara del sol en base a las observaciones, entonces debía existir una tendencia de atracción --- igual a la tendencia de escapar causada por el movimiento, estableciéndose así el equilibrio.

Casi al mismo tiempo, en Inglaterra, Hooke sostenía lo mismo, al considerar que un cuerpo celeste, seguía una trayectoria curva debido a una fuerza de atracción del cuerpo situado en el centro (de la órbita) por medio de la cual estaría continuamente atrayéndolo (al cuerpo celeste) o tirando de él. Si se aceptara tal fuerza, entonces todos los fenómenos que presentan los planetas posiblemente se podrán explicar por los principios comunes del movimiento mecánico.

Esto se apoyaba en 3 hipótesis:

1) La gravitación universal.

2) Todos los cuerpos continúan moviéndose en línea recta hasta que son desviados por algunas fuerzas activas, y lanzados para seguir una trayectoria curva de preferencia elipse, o alguna otra.

3) Estas fuerzas son más fuertes a distancias cortas y disminuyen su intensidad a medida que aumenta la distancia.

Con lo anterior está sugiriendo una fuerza de gravitación universal además de enunciar los principales mecanismos que gobiernan los movimientos de los planetas, a pesar de que con esta teoría de la gravitación universal estaba completa, se necesitó el genio de Newton para fundirla en un conjunto consistente y determinar que la fuerza misteriosa que mantenía los planetas en movimiento en sus órbitas alrededor del sol era idéntica a la fuerza familiar que hacía que una manzana cayera al suelo.

Jugaba un poco con la ley de la gravitación universal, lo describía como un efecto mutuo entre los cuerpos, tendiendo hasta la unión o conjunción, y semejante en género al magnetismo.

Con su segunda ley había descubierto que si un planeta se encuentra próximo al sol su velocidad es mayor, e interpretó esto como - que el "anima motrix" debe ser más grande en distancias más pequeñas; supuso que esta fuerza debe corresponder al inverso del cuadrado de las distancias. Pero esta idea la abandonó y decidió que la fuerza disminuía en razón inversa a la distancia. Esto quedó así - hasta Newton que demostró que la verdadera ley era la de la inversa del cuadrado, pero que no se necesitaba ninguna "anima matrix", aparte de la atracción gravitatoria del sol.

Descartes. Tiene la más extensa exposición de sus - ideas en el Principio Philoso phize (1644). En donde trató de expli- car el universo sobre líneas puramente mecánicas. Es más bien un filósofo que un científico, pues se basa en conjeturas y no en la - experimentación.

Descartes siguiendo a Galileo dividió las cualidades de las sustancias en dos grupos, primarias y secundarias.

Las secundarias necesitan de los sentidos para ser per- cibidas y las primarias existen "der propio" sean percibidas o no. - El considera sólo dos cualidades primarias, la extensión en el espa- cio y el movimiento, de suerte que no hay nada que tenga verdade- ra significación objetiva. Explicó todo en función de torbellinos - constantes de todos los efectos, causante de los movimientos de los cuerpos celestes, atracciones gravitacionales, etc.

Descartes invadió el campo y fué lo mejor que pudo ofrecer a la ciencia, hasta que la reemplazo la teoría muy superior de la gravitación universal.

Newton (1642-1727).

Newton siempre mostró cierta aptitud mecánica desde sus juegos. Empezó por estudiar a Euclides y luego a Descartes lo - cual le motivó adquiriendo un verdadero interés por las matemáticas y gusto por la ciencia.

Entre 1665 y 1666 encontró un procedimiento para aproximar las series y la regla para transformar cualquier potencia - de cualquier binomio en una serie (teorema del binomio). También halló el método de tangentes de Gregory y Slusious y el método directo de las funciones inversas (cálculo integral) y de la regla de Kepler sobre los tiempos periódicos de los planetas dedujo que las fuerzas que mantiene a los planetas en sus órbitas deben estar en relación recíproca a los cuadrados de sus distancias a los centros a cuyo alrededor hacen su movimiento de revolución.

Cuando trabajó en la Casa de la Moneda, en Londres observó que había una relación directa entre los precios y la cantidad de moneda en circulación, que fue lo que tomó forma posteriormente como la llamada "teoría de la cantidad" de moneda. También descubrió lo que se conoce como ley de Gresham que se enuncia como "cuando la mala moneda se reconoce como pago legal, la moneda buena se retira de la circulación".

Philosophias Naturalis Principia Mathematica es la obra científica más grande que haya producido intelecto humano, en ella se explica gran parte de la naturaleza inanimada en términos mecánicos y sugiere que todo lo demás debe explicarse de manera semejante. La clave de la explicación está naturalmente en la ley de la gravitación universal, la investigación es en total, un ejemplo perfecto del verdadero método científico como lo describe Leonardo. En el prólogo expone Newton que "las fuerzas de la gravitación -- por las cuales tienden los cuerpos hasta el sol y los diferentes planetas" pueden descubrirse por los fenómenos celestes. Habiendo descubierto lo que son estas fuerzas, enseguida se deduce, por análisis matemático, los movimientos de los planetas, de los cometas, de la luna y del mar".

Newton expresa sus dos primeras leyes como sigue: -

1. Todo cuerpo mantiene su estado de reposo o de movimiento uniforme en línea recta, a menos que sea impulsado o cambiado por -- fuerzas que actúen sobre él.
2. El cambio de movimiento (es decir, la cantidad del cambio de momentum) es proporcional a la fuerza motriz impresa, y tiene lugar en la dirección en que tal fuerza actúa.

Estas leyes se fundamentan de modo análogo que los axiomas de la geometría de Euclides, Permanecieron más o menos indiscutibles durante 200 años hasta que E. Mach determinó que no eran definiciones sino hipótesis; especificaban un género particular de sistema mecánico. Newton definió la masa como el volumen multiplicado por la densidad, pero como la densidad solo puede definirse como la masa de un cuerpo dividida por su volumen, esto no lleva a ninguna parte. Lo que hace es introducir el concepto de que todo cuerpo posee una cantidad de movimiento y ésta posee propiedades como la masa. Una de éstas es que la masa de un objeto en movimiento permanece inalterable cuando cambia la velocidad del movimiento. Con respecto a la velocidad la supone refiriéndose a un sistema fijo, o sea, que no posee ningún tipo de movimiento; por comparación se miden los movimientos de los diferentes objetos. También decía Newton que el tiempo es algo que "fluye uniformemente sin relación a ninguna cosa externa. Entonces las suposiciones de Newton de tiempo absoluto y espacio absoluto, invalidaban su mecánica para objetos dotados de movimientos rápidos.

Lo más que se deduce de la segunda ley debido a que Newton no definió la fuerza, es que es la causa del cambio de momentum y el cambio es proporcional a la magnitud de la fuerza.

La tercera ley se enuncia como "a toda acción se opone siempre una reacción igual. Es decir, las dos fuerzas que ejercen dos cuerpos actuando uno sobre otro son iguales en magnitud pero actúan en sentido opuesto.

A pesar de que para 1672 se había supuesto que la tierra no era completamente esférica Newton probó que si la tierra era achatada por los polos, la tracción de la luna sobre su abultamiento ecuatorial tendería a llevar su ecuador al plano en el que la luna describe su órbita alrededor de la tierra, también mostró Newton cómo la atracción gravitatoria de la luna y el sol producen las mareas en los océanos que envuelven la superficie terrestre. Amplió la formulación de Kepler, sosteniendo que los cuerpos celestes podían describir trayectorias elípticas muy alargadas. Otra notable intervención de Newton fue con respecto al movimiento de fluidos.

Newton escribió sobre la estructura de la materia: -
"Considerando todas estas cosas, me parece probable que Dios en -
el Principio, formó la materia en sólidos macizos, duros, impenetra-
ble, movibles. Partículas de tales tamaños y Figuras, y con tales -
otras Propiedades, y en tal Proporción al Espacio, que en su mayor
parte conducen al Fin para el cual fueron formadas; y que siendo -
Sólidos estas Primitivas Partículas, son incomparablemente más duras
que todos los cuerpos porosos compuestos por ellas; incluso tan durí-
simas, que nunca podrán desgastarse ni romperse en pedazos, ningún
Poder ordinario es capaz de dividir lo que Dios Mismo hizo en la -
Creación Primordial "Ahora bien, las más pequeñas Partículas de -
Materia pueden unirse por muy fuertes Atracciones y componer Par-
tículas más gruesas, cuya Virtud es más débil todavía, y así sucesi-
vamente por diversas sucesiones... Si el cuerpo es compacto, y se
encorva o cede internamente a la Presión sin que resbale ninguna -
de sus partes, es duro y elástico, y recobra su figura con fuerza -
que brota de la atracción mutua de sus partes. Si las partes resbalan
una sobre otra, el cuerpo es maleable. Si las partes resbalan-
una sobre otra, el cuerpo es maleable o blando... Como los meta-
les, disueltos en Acidos no atraen más que una pequeña cantidad -
del ácido, su fuerza atractiva no puede alcanzar sino a una peque-
ña distancia de ellos..."

Es decir, en este período se sostenía que las propie-
dades de la materia, y especialmente sus propiedades químicas, po-
drían explicarse por medio de fuerzas de corta amplitud que obra-
rían entre las más íntimas partículas de la materia. Esto había sido
sugerido por Boyle en 1664, por Hooke en 1665, y por Newton en
el prólogo de sus Principia (1687) en las palabras citadas. Huygens
había dicho casi lo mismo en 1690 "En verdadera filosofía, las --
causas de todos los fenómenos naturales se conciben en términos me-
cánicos. Debemos, en mi opinión, hacerlo así, o de otra manera,
perder toda esperanza de comprender ninguna cosa en Física".

Entonces se puede decir que existían dos escuelas:
una describía mecánicamente el total de universo, y todos los fe-
nómenos naturales como prueba de las fuerzas que actúan sobre la
materia. Y la otra imaginaba que la materia no consistía única-
mente en "partículas sólidas macizas", sino que así mismo, contenía
una variedad de "imponderables", acaso también en la forma de di-

minutas partículas y que de éstas dependían muchas de las cualidades que pudieran afectar la materia; un ejemplo de estos "imponderables" era el "flogisto" que se suponía que escapaba cuando un cuerpo ardía más rápidamente si contenía más "flogisto", si esto sucediera el peso de un cuerpo habría disminuido en la combustión. Sin embargo, Rey Boyle habían demostrado que el peso aumentaba. Otro supuesto "imponderable" era el "calórico", que penetraba por los poros de los cuerpos, y los hacía calientes o fríos en relación a la cantidad de "calórico" que contuvieran.

Newton trató de explicar la luz, y los "fluidos eléctricos" o "efluvios sutiles" por medio de éstos trató Gilbert de explicar las atracciones y repulsiones eléctricas. Finalmente había el éter u otro medio que llenaba el espacio entero, transmitiendo la luz y sirviendo igualmente a otros innumerables propósitos que en general, facilitaba una explicación conveniente de los fenómenos que no era fácil explicar de otra manera. Gradualmente ciertos experimentos suprimieron la existencia de todos los imponderables, excepto el éter.

En el siglo XVIII fue el período en el cual se estudiaron las sustancias más corrientes, tales como el aire y el agua y se determinó su composición química, al mismo tiempo que los elementos comunes y los gases más simples se aislaron y se comprobaron sus propiedades.

A principio del Siglo XIX la mayor parte de los hombres de ciencia habían suprimido de su vocabulario el "flogisto" y el "calórico" y habían llegado a reconocer que la combustión era un simple proceso de combinación en el oxígeno, y el calor no era más que un simple movimiento de partículas íntimas de la materia. Se habían aislado y estudiado las sustancias más comunes, al mismo tiempo que Black, Cavendish, Priestley, Lavoisier y otros habían demostrado que las medidas químicas cuantitativas podían llevarse a cabo con gran exactitud. El camino quedó entonces abierto al estudio exacto de las leyes que rigen la combinación Química, o sea por qué y cómo se combinaban las sustancias para formar otras nuevas sustancias Químicas.

Proust examinó las proporciones de hidrógeno y oxígeno en varias muestras de agua y encontró que no variaban; fue esto-

la base de su "ley de las proporciones constantes" que comprobó al experimentar con otros compuestos.

En base a observación de la naturaleza Dalton dedujo que los gases están constituidos por pequeñas partículas, o átomos - como lo habían imaginado Leucipo y Demócrito y que por ejemplo - en la atmósfera deben estar completamente mezclados.

Con esto se aclaró la ley de Proust. Sólo bastaba suponer que los pequeños átomos pudieran combinarse en grupos de estructura uniforme y de esta manera formar sustancias más complejas, pues entonces era completamente lógico lo que planteaba Proust.

Gay Lussac enunció que en igualdad de condiciones, un número de átomos de oxígeno ocupa el mismo volumen que igual número de átomos de hidrógeno. Esto es solo un caso de la ley -- más sencilla y más general que se conoce como ley de Avogadro y dice: "Bajo las mismas condiciones de presión y temperatura un volumen dado de un gas contendrá siempre el mismo número de moléculas (así nombraba los pequeños grupos de átomos), cualquiera que sea la naturaleza del gas.

Se planteaba ahora el problema de relacionar las propiedades físicas de los diversos elementos con sus pesos atómicos. Se pensó que los elementos de elevado peso atómico presentarían un grupo de propiedades, los de pequeño peso atómico otro distinto y así sucesivamente. Este problema lo estudiaron especialmente Lothar Meyer y Dimitri Mendeleiev; el último construyó la "tabla periódica de los elementos" y encontró que las propiedades se repiten periódicamente cada ocho elementos.

El problema de la estructura de la materia estaba entonces basado en sólidos cimientos, de manera que fue posible volver a ocuparse en los problemas referentes a como se conduce la materia.

La publicación de Sadi Carnot "Reflexiones sobre la fuerza motriz del fuego"; fue el fundamento de la moderna ciencia - Termodinámica y le dió la forma que tiene actualmente.

Las ideas de Carnot fueron captadas medio siglo - después por Joule quien realizó una serie de experimentos ingeniosos sobre la relación entre el trabajo y el calor, midiendo la suma de calor engendrada. Definió la unidad de trabajo como lb-ft y la unidad de calor como "caloría"; entonces demostró que hay una relación constante entre las dos unidades, de modo que una unidad de calor rinde siempre el mismo número definido de unidades de trabajo. Joule llamó a la energía cinética "fuerza viva" y la relacionó con la energía potencial diciendo que eran intercambiable y en valor constante, teniendo cada una su equivalente exacto en forma de calor o de trabajo. También demostró que cuando un "fuerza viva" es aparentemente destruida, devuelve calor en exacta equivalencia, -- siendo verdad lo inverso. Con esto se demostró que era imposible el movimiento continuo. Como este argumento es reversible, esto significa que al efectuar un trabajo no se puede ganar ninguna fuerza de las transformaciones, y de aquí que todas las transformaciones se efectúen a valores constantes en el cambio.

Helmholtz basado en argumentos abstractos sobre la imposibilidad del movimiento continuo encontró también que el calor y el trabajo eran intercambiables en proporción fija.

Kelvin edificó un sólido cuerpo de conocimientos - al estructurar estas teorías matemáticamente. Denominó energía a las capacidades para rendir trabajo y que podían transformarse mutuamente con proporciones fijas en el cambio, permaneciendo el total invariable a través de todas las transformaciones, excepto en tanto se viera aumentada o disminuida por agentes externos.

Así el principio de Joule se expresó como conservación de la energía. Thomson halló que la energía también se conserva de igual modo en las transformaciones químicas y con esta ampliación el principio de la conservación de la energía quedó establecido en la ciencia Física, y constituyó un apropiado compañero de la conservación de la masa. La energía como la masa, se consideró como suma total constante, resultando todos los cambios en el universo de redistribuciones de las reservas de energía y de masa que nunca cambian su cantidad total.

Kelvin propuso entonces una escala exacta para las mediciones de energía o de calor. Aceptando que el calor era un movimiento al azar de las partículas de un cuerpo, propuso que las temperaturas se midieran desde un punto cero en el cual no hubiera movimiento alguno.

TEORIA CINETICA DE LOS GASES (Introducción).

Este tema es desarrollado en la Fisicoquímica III - tratando de presentar los aspectos físicos del mismo. Pero como - una visión primera, de la importancia de la relación de las materias, desarrollaremos un resumen histórico que nos sirva como base en el desarrollo del tema.

Boyle (1627-1691) intentó explicar su "resorte de aire" comparando el aire con "un conglomerado de pequeños cuerpos, unos sobre otros, a la manera de un vellón de lomo". Por que éste consiste en muchos y flexibles pequeños filamentos, los cuales; igual que los resortes pueden arrollarse, pero siempre tratarán de estirarse de nuevo. Gassendi, por otra parte, había imaginado que éstas debían de estar muy espaciadas, y mantenidas separadas por - su movimiento.

Veinte años después, Hooke expuso ideas semejantes, intentó deducir la ley de Boyle, que dice: "cuando varía el volumen de un gas, la presión cambia proporcionalmente a la densidad"; pero fracasó. Sesenta años después, Daniel Bernoulli (1700-82) demostró que la ley sería cierta si las partículas fueran de tamaño - infinitesimal.

Este punto permaneció intacto durante cien años -- aproximadamente, y entonces revivió con gran vigor, estimulado por las investigaciones de Herapath (1821), Joule (1848), Krönig (1856), Clausius (1857) y Maxwell (1859).

Joule calculó con que rapidez deberían moverse - las moléculas de un gas para producir la presión del gas observada por sus impactos.

En el aire caliente debían las moléculas, naturalmente, moverse con mayor velocidad y en el aire frío más lentamente. En general, la energía de movimiento por molécula es proporcional a la temperatura.

Clausius, comenzó estableciendo tres hipótesis simplificadoras; 1) Las moléculas de un gas se mueven todas con igual rapidez; 2) No ejercen fuerza alguna excepto cuando de hecho producen colisión; 3) Son de tamaño infinitesimal. Demostró entonces que la presión de un gas sería igual a los dos tercios de la energía de movimiento de todas las moléculas en la unidad de volumen del gas. La ley de Boyle quedaba explicada inmediatamente. También se llegaba a la ley de Charles (1746-1823) y Gay-Lussac (1778-1850).

Probó también que las moléculas de gases diferentes deben moverse con velocidades diferentes, siendo la velocidad en cada gas inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su peso molecular, esta ley la descubrió Thomas Graham (1846). Demostró Clausius que la ley de Avogadro se deducía como una consecuencia.

Sin embargo, las tres hipótesis simplificadoras de Clausius, son todas ellas insostenibles. James Clerk Maxwell, en el año de 1859 se ocupó de la primera; el resultado que obtuvo, conocido comúnmente como ley de Maxwell se logró mediante aguda perspicacia matemática, más que por riguroso análisis matemático. En 1887, el físico holandés Henrick Antoon Lorentz, dió una prueba exacta, apoyada en un método que había presentado Ludwig Boltzmann, en 1868.

Maxwell demuestra que la distribución de las velocidades es muy semejante a la distribución de los errores cuando unos tiradores apuntan al centro de un blanco.

Maxwell decarta la segunda simplificación y supone que las moléculas ejercen fuerzas repulsivas mutuamente, incluso cuando no están en contacto; estas fuerzas se suponían que su intensidad disminuía en razón inversa a la quinta potencia de la distancia, habiéndole llevado ciertos experimentos a pesar que ésta era la verdadera

ley de la fuerza molecular. Cierta número de matemáticos, especialmente Chapman, Enskog, Lemard-Jones y Cowling, extendieron recientemente su obra en varias direcciones y en busca de otras leyes de la fuerzas.

La tercera hipótesis, suponer que las moléculas de un gas son infinitamente pequeñas, no se puede mantener tampoco, puesto que propiedades como la conducción del calor, la difusión, la viscosidad, todas ellas dependen del tamaño de las moléculas, finitas; cuanto más pequeñas son las moléculas, más lejos se propagan sin choques, y de esta suerte penetran más en las capas de gas contiguas. De esta manera, estos fenómenos proporcionan el medio de determinar la magnitud de las moléculas. La hipótesis de Maxwell de que las moléculas se repelen a todas las distancias es, sin embargo, incompatible con los fenómenos de la atracción capilar y tensión superficial de los flúidos.

En el año de 1873, el físico holandés Vander Waals descartó esta hipótesis, y supuso que las moléculas habían de estar sumamente próximas para atraerse mutuamente. Su investigación dió, así mismo, explicación convincente de ciertos resultados obtenidos por Andrews en 1869 y en 1876. Andrews encontró que: "cada gas tiene su propia temperatura crítica, y en tanto que permanezca sobre ella, ninguna presión, de cualquier magnitud que fuere, puede licuarlo".

ELECTRICIDAD.- (Los dos siglos, después de Newton).

En estos dos siglos los progresos más importantes fueron en el desarrollo de las ciencias de la electricidad y el magnetismo, por su aplio y rápido desarrollo.

Las bases de estas ciencias modernas se establecieron en 1600, con la publicación de Gibert de la obra "De magnete" que se puede decir trata de magnetismo por tener en aquel tiempo más aplicación que la electricidad de la que apenas habla; además de que los efectos magnéticos se manifestaban fácilmente en tanto los eléctricos no se demostraban con tanta facilidad.

Mientras el magnetismo se presentaba impregnado de supersticiones, la electricidad presentaba un cuadro diferente, -- pues desde la antigüedad se conocían ciertos fenómenos eléctricos -- como la atracción y la repulsión, a los que se les daba una explicación lógica. Hasta 1731 se encontró que la electricidad podía transmitirse de un cuerpo a otro montando un conductor que los conectara y en 1745 se vió que la electricidad podía almacenarse en cantidad en un "condensador" formado por dos placas conductoras que tuvieran una lámina de material aislante entre ellas.

Priestley dedujo que la ley que rige las fuerzas entre cargas eléctricas debe ser la misma ley de la gravitación, y Cavendish obtuvo una comprobación experimental directa de esta ley; esto fué confirmado por Coulomb, quien partiendo de este resultado, edificó una teoría matemática de la fuerza eléctrica. Esta obra fue continuada por Poisson y Gauss.

Al finales del Siglo XVIII la electrostática ya estaba cerca de su forma actual, pues el siguiente paso se dió hasta que se empezó a hablar del electrón.

Sin embargo, se abría un nuevo camino con el descubrimiento de la corriente eléctrica en movimiento. Luigi Galvani observó que las contracciones musculares podían producir fenómenos eléctricos, pero no lo comprobó; atribuyó estos efectos a los que él llamó electricidad animal, pero que otros llamaron "galvanismo".

En 1800 Volta probó que la actividad eléctrica podía estimular los órganos del tacto, gusto y visión, ocasionando de este modo una variedad de sensaciones corporales. Construyó un aparato muy sencillo que constaba de capas de diferentes metales en un cierto orden y encontró que la electricidad fluía por un hilo que los unía. Este aparato fue el prototipo de la pila eléctrica y los acumuladores, y toda corriente eléctrica fue producida por medios análogos -- hasta que posteriormente se construyó el dínamo. Ohm llevó la precisión a las ideas de cantidad de electricidad, intensidad de la corriente y fuerza electromotriz.

Nicholson y Carlisle introduciendo una modificación en la pila de Volta hicieron pasar la electricidad a través de agua salada y observaron que el paso de la electricidad descomponía al agua en sus dos constituyentes oxígeno e hidrógeno. De este experimento fundamental surgió el desarrollo de todo lo que es Electroquímica. Además del agua descompusieron otras sustancias en sus constituyentes fundamentales y así se descubrieron el sodio y el potasio.

Faraday midió cuánta electricidad se necesitaba para liberar por medio de la corriente un gramo de varias sustancias determinadas, y halló que la cantidad estaba íntimamente relacionada con el peso atómico de la sustancia, pero la relación más íntima la guardaba con el número de átomos que liberaba. Esto denunciaba la existencia de una unidad fundamental de carga eléctrica asociada a cada átomo; aquí se vislumbró el electrón.

Con esto fué fácil la medición práctica de la corriente eléctrica, y se usa todavía para definir la unidad de corriente — que deposita la plata a razón de 0.01183 gramos por segundo.

Faraday introdujo en la Electroquímica la mayor parte de la terminología actual. El procedimiento para descomponer una sustancia en sus constituyentes más simples por medio de la corriente eléctrica se ha llamado "electrólisis" y la sustancia descompuesta se denomina "electrolito". Las placas sumergidas en el electrolito se llamaron "ánodo" y "cátodo"; la corriente de electricidad positiva va del primero al segundo. Los dos constituyentes de una sustancia descompuesta se llamaron "anión" y "catión" o podían calificarse conjuntamente como "iones".

De esta manera se enlazó la electricidad con la química e igualmente se asoció con otras ramas de la física. El paso de la electricidad a lo largo de un conductor produce, según se descubrió, calor y algunas veces también luz, cosa por la cual la electricidad quedaba enlazada con la luz y el calor. Pero una conexión más fructífera se había de establecer en breve: la de la electricidad con el magnetismo.

Se observó que el magnetismo de las agujas podía ser afectado por las descargas eléctricas producidas en su proximidad, y se dedujo que podía existir algún lazo entre la electricidad y el magnetismo. Se inventó en base a estas observaciones el telégrafo y se pudo medir la intensidad de la corriente eléctrica por medio del instrumento llamado "galvanómetro".

Ampere pensó que una corriente podía ser equivalente a un imán, lo generalizó para el caso de dos corrientes y encontró que ellas se atraen o se repelen mutuamente igual que dos imanes.

Faraday trató de probar que así como con imanes se producía una inducción, era posible inducir una corriente en un circuito por medio de otra corriente en otro circuito. Llegó a la conclusión, que una corriente constante propagándose por el primer circuito no inducía corriente alguna en el segundo; pero si producía corriente inducida los cambios de ella. Luego substituyó la corriente del primer circuito por un imán y el movimiento de éste en la cercanía de un circuito inducía en el una corriente es decir, el trabajo mecánico empleado en mover un imán podía transformarse en corriente eléctrica, entonces se pudo hacer el proceso inverso de transformar la energía de una corriente eléctrica en energía mecánica.

Faraday diseñó un concepto de líneas de fuerza para que se captara la manera de actuar las fuerzas eléctrica y magnética. Y fué Maxwell, en 1856 quien interpretó este diseño en un lenguaje matemático exacto. Hertz poco tiempo después hizo que unos generadores de electricidad emitieran oscilaciones exactamente del género predicho por la teoría de Maxwell, y se demostró que poseían todas las propiedades que les atribuyera esta teoría; así como las conocidas de las ondas luminosas, excepto que eran de longitud de onda mucho mayor. En base a todos estos experimentos y teorías se ha desarrollado la actual técnica de la radio transmisión.

Hertz demostró, además, que las leyes electromagnéticas de Maxwell implicaban una simetría esencial entre la acción eléctrica y magnética. Todo cambio en un campo de fuerzas eléctrico producía fuerzas magnéticas; todo cambio en un campo de fuerza mag-

nético producía ondas eléctricas; y las leyes matemáticas que relacionaban el cambio con las nuevas fuerzas eran las mismas en los dos casos. Fue éste un descubrimiento de la mayor importancia para los posteriores estudios referentes a la definitiva significación de la Electricidad y del Magnetismo.

Los dos siglos transcurridos desde 1687 a 1887 pueden describirse propiamente como la edad mecánica de la Física. La ciencia parecía haber descubierto que vivimos en un mundo mecánico, un mundo de partículas que se mueven como la fuerza de las demás - partículas las obligan a moverse, un mundo en el cual el futuro está completamente determinado por el pasado. En 1887 Michelson-Morley en un experimento demostraron que había alguna falla en lo establecido como cimientos de la Física.

La primera modificación que se hizo en la Física clásica fue sobre la teoría de la emisión y absorción de la luz. Max Planck en 1900 afirmó que la energía radiante podía ser absorbida o emitida solo en forma de paquetes discretos a los que les dió el nombre de "cuantos". Einstein aplicó esta idea a las leyes empíricas del efecto fotoeléctrico, es decir, a la emisión de los electrones por las superficies metálicas irradiadas con luz visible o ultravioleta. Compton estudio que la dispersión de los rayos x por electrones libres obedece la misma ley que la colisión entre dos esferas elásticas. En muy pocos años la idea de la cuantificación de la energía radiante se estableció firmemente dentro de la Física teórica y experimental.

Bohr en 1913 describió la energía mecánica de los electrones dentro del átomo basado en la teoría de Planck. Introdujo reglas de "cuantificación" específicas para sistemas de dimensiones atómicas. Interpretó el modelo de Rutherford. El primer trabajo de Bohr desencadenó un cataclismo científico al hablar de la teoría cuántica científica. A pesar de los grandes avances que se hicieron durante esta época en cuanto al átomo se refiere, había aún ciertas cuestiones que no se habían aclarado.

La primera interpretación de las órbitas cuantificadas de Bohr la hizo Luis De Broglie en un trabajo que publicó en -

1925. Las ideas publicadas por De Broglie tuvieron eco en Erwin Schrödinger, quien no sólo las extendió sino que las encuadró dentro de un aparato matemático correcto dándole a todo esto el nombre de Mecánica Ondulatoria y aclaró puntos que aún habían quedado oscuros en la teoría de Bohr. La Mecánica Ondulatoria brindó una teoría completa y perfectamente autoconsistente de todos los fenómenos atómicos, llegando además, como se comprobó en los años 20, a explicar los hechos conocidos del decaimiento radiactivo y de las transformaciones nucleares artificiales.

Simultáneamente al trabajo de Schrödinger, W. Heisenberg publicó una teoría que aparentemente era muy diferente a la de Schrödinger, pero los resultados obtenidos por cualquiera de las teorías eran exactamente los mismos, la diferencia estaba en los aparatos matemáticos que se usaban.

Se trató entonces de unificar la teoría cuántica con la teoría de la relatividad pero fué hasta que Dirac en 1929 construyó la llamada ecuación de onda relativística; la solución de esta ecuación proporciona una descripción perfecta del movimiento de los electrones atómicos que se mueven a velocidades cercanas a la de la luz, además de explicar las cantidades de movimientos, momentos angulares y magnéticos.

Fue en 30 años que se estructuró la teoría cuántica - como la conocemos en la actualidad.

III

PROGRAMAS VIGENTES DE FISICA

ANALISIS DE ASIGNATURA

- I.- Nombre de la asignatura: Física I
- II.- Meta del Curso: Desarrollar en el alumno la habilidad para razonar, proporcionarle los criterios básicos para el análisis físico de situaciones; capacidad para cuantificar y valorar. Darle las herramientas necesarias para los siguientes cursos de Física.
- III.- Conocimientos a impartir: No. de Horas sugeridas.

TEMA:

- | | |
|-------------------------------------------------------------------------------|---|
| 1.- <u>Introducción.</u> | 3 |
| 1.1.- Mediciones. | |
| 1.2.- Cantidades físicas y unidades. | |
| 1.3.- Sistema de unidades. | |
| 1.4.- Introducción al análisis dimensional. | |
| 2.- <u>Vectores.</u> | 5 |
| 2.1.- Magnitudes escalares y vectoriales. | |
| 2.2.- Definición de un vector. | |
| 2.3.- Vectores en el espacio. | |
| 2.4.- Descomposición de un vector. | |
| 2.5.- Suma de vectores por los métodos algebraico, gráfico y por componentes. | |
| 2.6.- Multiplicación de vectores. | |

Conocimientos a impartir:

No. de Horas sugeridas.

3.- Estática

5

3.1.- Composición de fuerzas concurrentes.

3.2.- Momento de una fuerza.

3.3.- Composición de fuerzas paralelas.
(Par de fuerzas y sus propiedades)

3.4.- Centro de gravedad y centro de masa.

3.5.- Composición de fuerzas coplanares.

3.6.- Razonamientos estático y cinético.

3.7.- Equilibrio de un cuerpo rígido.

Actualmente se -
trata este tema co-
mo un ejemplo de
aplicación de vec-
tores.

4.- Cinemática.

10

4.1.- Significado de una partícula.

4.2.- Vector de posición.

4.3.- Velocidad como variación del vector de
posición, relativa al tiempo.

4.4.- Aceleración como variación del vector,
velocidad con respecto al tiempo.

4.5.- Análisis de un movimiento cualquiera.

4.6.- Movimiento circular uniforme.

4.7.- Movimiento circular uniformemente variado.

4.8.- Movimiento armónico simple.

4.9.- Traslación y rotación.

4.10- Relación entre las cinemáticas lineal y angu-
lar de una partícula en movimiento.

5.- Sistemas de referencia.

3

5.1.- Velocidad relativa y sistemas de referencia.

5.2.- Principio de Galileo y ecuaciones de tras-
formación.

5.3.- Objetos acelerados y sistemas de referencia.

5.4.- Sistemas de referencia no inerciales.

IV.- Conocimientos necesarios previos al curso.

Matemáticas: Álgebra, principios de Cálculo,
Diferencial e Integral.
Análisis vectorial, elementos.

V.- Horas de teoría 3
Horas de Problemas 2

VI.- Se requiere la resolución intensiva de problemas, tanto para complementar la teoría, como para ejemplificarla. Se deben de preferir los problemas en que se hagan razonamientos basados en la teoría y no los de sustitución.

VII.- Métodos de enseñanza:

- a).- Exposición oral.
- b).- Seminario de problemas, bajo la dirección de un profesor.
- c).- Audiovisuales.
- d).- Trabajos de investigación monográfica.

IX.- Bibliografía Mínima:

Libros de consulta continua para el alumno:

- 1.- University Fundamental Physics.
Alonso & Finn.
Addisson-Wesley.
- 2.- Elementary Classical Physics.
Weidner & Sells.
Vol. I
Allyn & Bacon.
- 3.- Physics for students of Science and Engineering.
Resnick and Halliday.
Vol. I
Wiley - Toppan.

4.- Introduction to Mechanics, Matter and Waves.
Ingard & Kraushaar
Addison-Wesley.

Libros de Consulta para el profesor:

Vector and Tensor
Analysis - Laass
Wiley-Toppan.

Vector Analysis
Bourne & Kendall
Old Bourne Book Co.

Berkeley's Physics Course
Tomo I. Mecánica.
Mac. Graw Hill.

Mecánica para Ingeniero
Beer & Jhonston

X.- Seriación y Obligatoriedad.

No tiene materia antecedente.
Consecuente: Física II
Obligatoria para todas las carreras.

XI.- Sistema de control del aprovechamiento de los estudiantes.

- a).- Exámenes parciales.
- b).- Participación oral en clases.
- c).- Problemas.

ANALISIS DE ASIGNATURA SEMESTRAL

I.- Nombre de la asignatura: Física II

II.- Meta del Curso.- Desarrollar en el alumno la habilidad para razonar, cuantificar y valorar. Proporcionarle los criterios básicos para el estudio físico de situaciones.

III.- Conocimientos a impartir: Horas sugeridas.

1.- Dinámica de la partícula. 6

1.1.- Orígenes fundamentales de fuerza.

Su definición y crítica.

1.2.- 1a. y 2a. Ley de Newton. Unidades de fuerza absolutas y técnicas.-----1

1.3.- 3a. Ley de Newton.-----1

1.4.- Masa variable y fuerza.-----1

1.5.- Impulso y cantidad de movimiento.-----1

1.6.- Colisiones elásticas e inelásticas-----1

1.7.- Fuerzas no inerciales.-----1

2.- Trabajo y Energía. 8

2.1.- Definición de trabajo.-----2

2.2.- Potencia. Unidades.

2.3.- Trabajo y energía cinética.-----1

2.4.- Energía potencial.-----2

2.5.- Fuerzas conservativas y no conservativas.1

2.6.- Ley de la conservación de la energía.-- 1

2.7.- Teorema general de la energía.----- 1

2.8.- Masa y energía.-----

3.- Dinámica de la Rotación

9

- 3.1.- Momento de Inercia. Teorema del eje paralelo. -----1
- 3.2.- Torsión o momento de una fuerza.---- 1
- 3.3.- Momentum angular de una partícula.- 1
- 3.4.- Momentum angular de un sistema de partículas. ----- 1
- 3.5.- Momentum angular de una partícula sujeta a una fuerza central.----- 1
- 3.6.- Leyes de conservación del momentum angular.----- 1
- 3.7.- Leyes de Newton en la rotación.---- 1
- 3.8.- Trabajo y energía cinética de la rotación.----- 1
- 3.9.- Combinación de los movimientos de rotación y traslación de un cuerpo rígido.-----1
- 3.10- Energía en la rotación y traslación de un cuerpo rígido.-----

4.- Oscilaciones.

10

- 4.1.- Movimiento armónico simple.-----2
- 4.2.- Descripción matemática de un movimiento oscilatorio.-----2
- 4.3.- Condiciones requeridas para la ocurrencia de un mov. oscilatorio.-----1
- 4.4.- Energía en un mov. oscilatorio.-----1
- 4.5.- Aplicaciones de los mov. osc.-----1
- 4.6.- Oscilaciones, frecuencia nat.-----1
- 4.7.- Oscilaciones forzadas. Resonancia.---2

IV Conocimientos previos al curso.

Matemáticas: Álgebra, Cálculo Dif. e Integral.
Análisis Vectorial.

- V Horas de teoría 3 semanañas.
Horas de problemas $1\frac{1}{2}$ semanañas.
- VI Se requiere la resolución intensiva de problemas, tanto para complementar la teoría como para ejemplificarla. Se deben de preferir los problemas en que se hagan razonamientos basados en la teoría y no los de sustitución.
- VII Métodos de enseñanza.
- a).- Exposición oral.
 - b).- Demostraciones de cátedra.
 - c).- Resolución de Problemas y evaluación de éstos.
 - d).- Audiovisuales.
 - e).- Trabajos de investigación monográfica.

VIII Bibliografía mínima:

Para el alumno:

- 1.- Fundamental University Physics.
Alonso & Finn.
Addison-Wesley
- 2.- Elementary Classical Physics.
Weidner & Sells.
Ally & Bacon.
- 3.- Física para estudiantes de Ciencias e Ingeniería.
Resnick & Halliday.
CECSA.

Libros de Consulta para el profesor:

- 1.- Berkeley's Physics Course.
Tomo I. Mecánica.
Mac. Graw Hill.

2.- Mecánica para Ingenieros.
Beer & Jhonston.

3.- Lectures on Physics.
Feymann.
Addison-Wesley.

IX Seriación. Obligatoria para todas las carreras.

Antecedente: Física I

Consecuente: Física III

X Sistemas de control del aprovechamiento de los estudiantes:

a).- Exámenes Parciales.

b).- Resolución y calificación de problemas.

c).- Participación oral en clases.

ANALISIS DE ASIGNATURA SEMESTRAL

I.- Física III (I.Q. y Q.)

II.- Objetivos del Curso.

El alumno deberá ser capaz de entender y manejar todas las leyes y conceptos eléctricos; así mismo, se deberá de tener una mejor base para la comprensión de distintos aspectos de Química y Físico Química relacionados con Electricidad.

Este curso pretende dar no sólo una idea teórica sobre la Electricidad, sino también sentar las bases para aspectos Tecnológicos de futuras actividades del alumno. Por tanto es imprescindible que el curso contenga un programa adecuado de Prácticas de Laboratorio y demostraciones.

III.- Conocimientos a impartir

Horas sugeridas.

1.- Fuerza eléctrica entre cargas.

5

1.1.- Carga eléctrica.

1.2.- Ley de Coulomb.

1.3.- Unidades eléctricas.

1.4.- Conservación de la carga

1.5.- Cuantización de la carga.

1.6.- Dispersión de Coulomb.

2.- Campo eléctrico.

5

2.1.- Definición de campo eléctrico.

2.2.- Líneas de campo.

2.3.- Campo eléctrico y conductores.

2.4.- Experimento de Millikan.

2.5.- Dipolo eléctrico en un campo.

- | | |
|---------------------------------------------------------|---|
| 3.- Ley de Gauss. | 4 |
| 3.1.- Flujo eléctrico. Definición. | |
| 3.2.- Ley de Gauss. | |
| 3.3.- Líneas de fuerza. | |
| 3.4.- Distribuciones de carga. | |
| 3.5.- Ley de Gauss y conductores. | |
| 4.- Potencial eléctrico. | 5 |
| 4.1.- Energía potencial eléctrica. | |
| 4.2.- Sistemas de interacción entre cargas. | |
| 4.3.- Definición de potencial eléctrico. | |
| 4.4.- Potencial eléctrico para cargas puntuales. | |
| 4.5.- Relación entre V y \underline{E} . | |
| 4.6.- Superficies equipotenciales. | |
| 4.7.- Potencial eléctrico y conductores. | |
| 5.- Capacitancia y dieléctricos. | 4 |
| 5.1.- Definición de capacitancia | |
| 5.2.- Capacitancia para configuraciones simples | |
| 5.3.- Circuitos de capacitores. | |
| 5.4.- Polarización en conductores y dieléctricos. | |
| 5.5.- Constante dieléctrica. | |
| 5.6.- Energía de un capacitor cargado. | |
| 6.- Corriente eléctrica y resistencia. | 6 |
| 6.1.- Corriente eléctrica. | |
| 6.2.- Densidad de corriente. | |
| 6.3.- Corriente eléctrica y conservación de la carga. | |
| 6.4.- Corriente eléctrica y conservación de la energía. | |
| 6.5.- Resistencia y Ley de Ohm. | |
| 6.6.- Ley de Ohm desde un punto de vista microscópico. | |
| 6.7.- Variación de la resistividad. | |
| 6.8.- Circuitos resistencia-capacitor. | |

7.- Circuitos de corriente directa. 8

7.1.- Fuerza electromotriz de una batería.

7.2.- Definición de f. e. m.

7.3.- Circuitos simples de corriente directa.

7.4.- Resistencias en serie y en paralelo.

7.5.- Circuitos múltiples. Puente de Wheatstone y potenciómetro.

7.6.- Instrumentos de medición para corriente directa Galvanómetros, voltímetros y amperímetros

IV.- Conocimientos necesarios para quien toma el curso

Física I y II

Elementos de Análisis Vectorial.

Elementos de Cálculo Diferencial e Integral

V.- Horas de teoría 3
 Horas de problemas 2
 Horas de laboratorio 2

VI.- Se necesita la resolución de problemas para la mejor comprensión del curso; dichos problemas deben de hacerse bajo la dirección de un profesor

VII.- Se anexa un programa de prácticas.

VIII.- Métodos de enseñanza:

a).- Exposición oral.

b).- Prácticas y demostraciones de laboratorio.

c).- Seminario de problemas.

d).- Audio-Visuales.

e).- Trabajos de investigación monográfica.

f).- Trabajos prácticos.

IX.- Bibliografía mínima:

Libros de consulta continúa para el alumno:

- 1.- Elementary Classical Physics
Weidner & Sells.
Vol. II
Allyn & Bacon.
- 2.- Physics for Students of Science and Engineering.
Resnick & Halliday
Vol. II
Willey-Toppan.

Libros de Consulta para el profesor:

Berkeley's Physics Course.
Tomo II. Electricity and Magnetism.
Mac Graw-Hill

Fundamental University - Physics.
Alonso - Finn. Tomo II.
Addison - Wesley

Lectures on Physics.
Feynman.
Addison - Wesley.

X.- Seriación.

Antecedente: Física II
Consecuente: Física IV
Obligatoria para I. Q. y Q.

XI.- Sistemas de control del aprovechamiento de los estudiantes.

- a).- Exámenes parciales.
- b).- Prácticas.
- c).- Participación oral en clases.
- d).- Seminarios.

Programa de Prácticas.

- 1.- Ley de Coulomb.
- 2.- Configuraciones de campo eléctrico.
- 3.- Capacitores.
- 4.- Pilas y baterías.
- 5.- Termopares.
- 6.- Puente de Wheatstone.
- 7.- Potenciómetro.

ANALISIS DE ASIGNATURA SEMESTRAL

I.- Nombre de la asignatura: Física IV

II.- Objetivos del Curso: Introducir al alumno en los fenómenos - del Electro Magnetismo, preparándolo para una comprensión de la estructura de la materia.

Darle bases para entender otras asignaturas tales como Físico-Química e Ingeniería Eléctrica.

Proporcionarle los conocimientos mínimos necesarios para un - buen desarrollo profesional en estos campos.

III.- Conocimientos a impartir: Horas sugeridas.

Unidad 1.- Aplicación del Análisis Vectorial a Física. 4

1.1.- Campos escalares y vectoriales

1.2.- Vectores en 3 dimensiones.

1.3.- Productos cruz y punto de 2 vectores

1.4.- Integral de línea de 1 vector.

1.5.- Flujo de 1 vector.

1.6.- Operadores gradiente, divergencia y rotacional.

2.- Campo magnético. 3

2.1.- Mov. de 1 carga en 1 campo.

2.2.- Fuerza magnética sobre 1 carga en movimiento.

2.3.- Ley de Lorentz.

2.4.- Flujo magnético.

- 3.- Naturaleza del campo magnético 5
- 3.1.- Experimentos de Rowland y Oersted.
 - 3.2.- Ley de Biot-Savart, campo creado por corriente en 1 conductor recto.
 - 3.3.- El magnetismo explicado como efecto relativista de cargas.
 - 3.4.- Efectos entre 2 conductores con corriente. Definición de Ampere.
 - 3.5.- Ley de Gauss para magnetismo.
 - 3.6.- Ley de Ampere.
 - 3.7.- Espira y Solenoide.
- 4.- Inducción electromagnética. 5
- 4.1.- Experiencias de Faraday.
 - 4.2.- Ley de Faraday (forma diferencial)
 - 4.3.- Ley de Lenz y conservación de la energía.
 - 4.4.- Inducción electromagnética.
 - 4.5.- Campos magnéticos variables.
 - 4.6.- Betatrón.
 - 4.7.- Inducción y sist de referencia.
 - 4.8.- Aplicaciones de la inducción electromagnética.
 - 4.9.- Principio del generador
- 5.- Inductancia. 3
- 5.1.- Definición.
 - 5.2.- Inducción mutua y auto-inducción.
 - 5.3.- Circuito LR Tiempo de carga y descarga
 - 5.4.- Energía y campo magnético.
- 6.- Propiedades magnéticas de la materia. 3
- 6.1.- Diamagnetismo.
 - 6.2.- Paramagnetismo.
 - 6.3.- Ferromagnetismo Teoría de los dominios.
 - 6.4.- Curva de histéresis. Saturación magnética.

7.- Corriente alterna. 6

7.1.- Analogía con el movimiento armónico simple y con el oscilador mecánico.

7.2.- Circuito LC.

7.3.- Circuito LRC.

7.4.- Voltaje alterno, valores máximo, instantáneo, eficaz y r m s.

7.5.- Intensidad de corriente alterna, valores máximo, instantáneo, eficaz y r m s.

7.6.- Defasaje.

7.7.- Impedancia y reactancias.

7.8.- Ley de Ohm.

7.9.- Potencia en circuitos alternos.

IV.- Conocimientos necesarios para quien toma el curso.

Matemáticas II, III y IV.

Física III

V.- CREDITOS: 6 (tres horas semanarias).

VI.- PROBLEMAS: Son necesarias de 1 a 2 hs. semanarias de trabajo dirigido.

VII.- PRACTICAS: Se sugieren entre otras las siguientes:

1.- Fuerza entre conductores.

Definición de ampere.

2.- Grupo motor-generator.

3.- Transformador. Cálculo y comprobación de la potencia.

4.- Circuitos de corriente alterna.

5.- Potencia de corriente alterna.

VIII.- METODOS DE ENSEÑANZA.

Exposición oral.
Resolución de problemas.
Demostraciones de cátedra.
Trabajo en el laboratorio.

IX.- BIBLIOGRAFIA MINIMA.

Para el alumno:

M. Alonso y Finn: Fundamental University
Physics.
Addison-Wesley
Tomo II

Weidner & Sells: Elementary Classical Physics.
Ally & Bacon
Tomo II

Resnick &
Halliday. Physics for students
of Science and Engineering.
Willey-Toppan
Tomo II

Feynman. Lectures on Physics.
Addison Wesley
Tomo II

Berkeley Physics
Course Electricity and Magnetism.
Universidad de Berkeley.

ANALISIS DE ASIGNATURA SEMESTRAL

I.- Facultad o Escuela: Facultad de Química.

II.- Nombre de la Asignatura: Física V.

Finalidad: Dar al alumno conocimientos sobre los movimientos ondulatorios en general. Analizar y comprender las ondas electromagnéticas y su importancia en los fenómenos físicos y químicos.

III.- No de horas semanales:

Téóricas 2 Prácticas 2 Probl. Dirigidos 2

IV.- Valor en créditos: 8

V.- Temas básicos que integran la asignatura: Horas sugeridas.

- 1).- Generalidades. Ejemplos:
Finalidad del curso.
Importancia del conocimiento de los movimientos ondulatorios. 1
- 2).- Características del medio que hacen posible la formación del movimiento ondulatorio.
Inercia y elasticidad. 1
- 3).- Tipos de ondas; longitudinales, transversales, torsionales y electromagnéticas. 1
- 4).- Cálculo de la velocidad de propagación de ondas longitudinales y transversales.
Análisis dimensional y conceptual - de las ecuaciones obtenidas. 2

Temas básicos que integran la asignatura:	Horas sugeridas
5).- Descripción y propiedades de ondas. Definiciones. Ondas sinusoidales. Ecuación diferencial, su interpretación.	2
6).- Principios que rigen los movimientos ondulatorios. Superposición y ondas estacionarias; interferencia, resonancia, polarización. Pulsaciones.	2
7).- Energía contenida en una onda, potencia, trabajo e intensidad.	1
8).- Serie armónica, timbre y tono. Efecto Doppler.	2
9).- Principio de Huygens. Aplicación a Reflexión, refracción y difracción.	2
10).- Ondas electromagnéticas. Espectro-electromagnético.	
I.- Diferencias esenciales entre onda mecánica y electromagnética.	1
II.- Propiedades fundamentales de las ondas electromagnéticas.	1
III.- Densidad de energía. Intensidad Vector Pointyng.	1
IV.- Fuerza y presión de radiación, momento lineal.	1
V.-Cargas aceleradas y ondas electro <u>magnéticas</u> .	2

Temas básicos que integran la asignatura: Horas sugeridas.

VI.- Ondas electromagnéticas sinusoidales.

2

VII.- Espectro electromagnético.

11).- Luz, teorías acerca de la luz, velocidad de la luz y efecto LASER.

VI.- Se sugieren entre otros los siguientes temas complementarios, para ser discutidos en seminarios teóricos-prácticos, o bien para resolverse en forma monográfica.

a).- Efecto LASER.

b).- Resonancia en infra-rojo para moléculas orgánicas.

c).- Interacción luz-materia.

d).- Modos de vibración de los átomos en las sustancias.

e).- Resonancia magnética nuclear.

VII. - Si es asignatura seriada.

Antecedente: Física IV.

Consecuente: Física VI.

VIII.- Métodos de enseñanza que deben usarse:

a).- Exposición oral.

b).- Prácticas y demostraciones de laboratorio.

c).- Seminario de problemas.

d).- Audiovisuales.

Observaciones: Los problemas se harán bajo la dirección de un profesor de problemas.

IX.- Sistemas de control del aprovechamiento de los estudiantes:

- a).- Exámenes parciales, (escritos).
- b).- Prácticas.
- c).- Participación oral en clase.
- d) - Problemas.

X.- Bibliografía mínima.

Weidner & Sells.
Elementary Classical Physics.
Vol. II
Allyn & Bacon.

Ingard & Kraushaar.
Introduction to Mechanics, Matter and Waves.
Eddison-Wesley Publ. Co., Inc.

Resnick & Halliday. Vol. I y II
Physics for students of Science and Engineering.
Wiley-Toppan .

Berkeley Physics Course .
Tomo III
Mac. Graw Hill.

ANALISIS DE ASIGNATURA SEMESTRAL

I.- Facultad o Escuela: Facultad de Química.

II.- Nombre de la asignatura: Física VI.

Finalidad.- Introducir al alumno en el campo de la Física - Cuántica y Nuclear. Despertar su interés en las materias y especialidades nucleares.

III.- No. de horas semanales:

Teóricas 3 Prácticas 2 Probl. dirigidos 2

IV.- Valor en créditos: 8

V.- Temas básicos o conocimientos: Horas sugeridas.

1.- Revisión de conceptos básicos en Física Clásica. 9

1.1.- Leyes de Newton (Galileo)-----2

1.2.- Leyes de gravitación-----1

1.3.- Formulaciones de Lagrange y Hamilton. Principio de mínima acción. Leyes de conservación-----2

1.4.- Leyes electromagnéticas. Leyes de Maxwell.-----2

Examen y varios.-----2

2.- La teoría de la Relatividad. 11

2.1.- Experiencias sobre las constancias de la velocidad de la luz en el vacío.-----1

2.2.- Teorías de Lorentz y Poincaré-----1

Temas básicos o conocimientos. Horas sugeridas.

- 2.3.- Teorías de Einstein.-----1
- 2.4.- Espacio y tiempo en relatividad--2
- 2.5.- Cinemática relativista -----1
- 2.6.- Masa y energía. Comprobaciones-2
- 2.7.- Relatividad general -----1

Examen y varios.-----2

3.- La Teoría Cuántica. 12

- 3.1.- Radiación del cuerpo negro y calor específico en sólidos.-----1
- 3.2.- Efecto fotoeléctrico.-----1
- 3.3.- Teorías de Bohr y de Wilson. Sommerfeld.-----2
- 3.4.- Fundamentos de la mecánica cuántica.-----3
- 3.5.- Aplicaciones: Caja de potencial, átomo de hidrógeno, osciladores armónicos.-----3

Examen y varios.-----2

4.- Física Nuclear y partículas fundamentales. 13

- 4.1.- Instrumentos usados en Física Moderna.----- 3
- 4.2.- Estructura Nuclear.----- 3
- 4.3.- Reacciones Nucleares .----- 2
- 4.4.- Partículas elementales.----- 2

Examen y varios.----- 2

VI.- Conocimientos necesarios para quien toma el curso.

Física Clásica en todas sus ramas.

Matemáticas: Análisis Vectorial, Cálculo Diferencial e Integral.

VII.- Problemas.- Son imprescindibles para el buen desarrollo del curso. Se deben de hacer bajo la supervisión de un profesor.

VIII.- Prácticas.- Se anexa el programa de prácticas que se cree adecuado.

IX.- Métodos de enseñanza.

a).- Exposición oral.

b).- Prácticas y demostraciones de laboratorio.

c).- Resolución de temas complementarios, bien sea en forma monográfica o de seminario, se proponen entre -- otros, los siguientes:

I - Cámaras de niebla.

II.- Aceleradores de partículas.

III.- Reactores nucleares.

IV.- Balances de masa y energía en reacciones nucleares.

V.- Efecto Fotoeléctrico.

d) - Visitas a instalaciones o laboratorios, tales como Centro Nuclear, Acelerador Van Der Graaff, etc.

e).- Seminarios de problemas.

X.- Bibliografía Mínima.

Libros de consulta continua para el alumno.

Weidner & Sells.

Elementary Modern Physics.

Allyn & Bacon.

Beiser.
Concepts of Modern Physics.
Mc. Graw Hill.

Caro.
Modern Physics.
Reprints of Scientific American.
W. H. Freeman.

Wher-Richards.
Physics of the atom.
Addison-Wesley.

Libros de consulta para el maestro.

Taylor & Wheeler
Spacetime Physics.
W. H. Freeman.

Mechanics.
Berkeley Physics Course
Tomo I.
Mc. Graw Hill.

XI.- Seriación y Obligatoriedad.

Antecedente: Física V.
Consecuente: Física VI.

Obligatoria para I. Q.
Optativa para Q.

XII.- Sistemas de control del aprovechamiento de los estudiantes:

- a).- Exámenes parciales, escritos.
- b).- Prácticas.
- c).- Participación oral en clases.
- d) - Problemas.

IV

DESARROLLO Y RELACION DE LOS PROGRAMAS DE
FISICOQUIMICA Y FISICA

FISICOQUIMICA I

PROGRAMA ACTUAL

1.- Objetivos:

Familiarizar al estudiante con el lenguaje y simbolismo de la Química.

Habituarse al estudiante al uso del método científico, tanto en el estudio de su carrera, como en todas aquellas actividades en -- que sea posible aplicarlo. Familiarizarlo con la interpretación y manejo de datos experimentales.

Estudiar algunos de los principales modelos que se han desarro-- llado para explicar el comportamiento y la naturaleza de la ma-- teria, haciendo particular hincapié en la distinción entre los mo-- delos y la realidad.

Introducir al estudiante al manejo de la Literatura Química.

2.- Requisitos:

Es indispensable que todo estudiante que tome el curso, maneje a nivel Preparatoria, los siguientes temas:

a) Mecánica:

Masa

Fuerza

Segunda Ley de Newton

Trabajo

Energía Cinética, Potencial y Total.

Aceleración centrípeta

Momentum angular

Unidades.

b) Electricidad y Magnetismo:

Ley de Coulomb.

Fuerza eléctrica sobre una partícula cargada que atraviesa el - campo eléctrico entre dos placas.

Fuerza magnética sobre una partícula que atraviesa un campo - magnético uniforme.

Unidades.

c) Química Elemental:

Conceptos de átomo y molécula.

Peso atómico y peso molecular.

Número atómico. Isótopos.

Tabla periódica.

Ley de la conservación de la materia (Lavoisier).

Ley de los volúmenes de combinación (Gay-Lussac).

Hipótesis de Avogadro.

Ecuaciones químicas.

Estequiometría.

d) Matemáticas:

Álgebra elemental.

Cálculo elemental.

Nota: Como el inciso C es fundamental para la formación de los alumnos se debe incluir en un repaso durante las tres primeras sesiones de clase.

3.- CONTENIDO DEL CURSO:

I.- INTRODUCCION:

1. Introducción al estudio de la materia.

1.1. Relaciones cualitativas materia-espacio-tiempo.

Relación masa-energía.

1.2. Enfoque científico-experimental.

1.3. Concepto de modelo.

1.3.1. Definición de modelo.

1.3.2. Tipos de modelos.

1.3.3. Relación modelo-realidad.

II.- ESTRUCTURA ATOMICA:

2. Modelo atómico de Dalton.

2.1. Antecedentes. Leyes ponderales.

2.2. Descripción del modelo.

2.3. Limitaciones. Análisis del modelo a la luz del desarrollo actual de la ciencia (isótopos, partículas subatómicas)

1 hora teoría.

3. Modelo atómico de Thomson
- 3.1. Antecedentes. Tubos de descarga.
Experiencia de Cátedra: Tubos de Descarga.
- 3.2. Experimentos de Thomson que lo condujeron a proponer la existencia del electrón, al determinar la relación e/m .
- 3.3. Descripción del modelo. Limitaciones.
Experiencia de Cátedra. Experimento de Millikan para definir la carga del electrón. La divisibilidad del átomo.

1 hora teoría.

1 hora discusión.

4. Modelo atómico de Rutherford.
- 4.1. Antecedentes. Radioactividad, tipos de radiación, carga, poder de penetración.
- 4.2. Experimentos de Geiger y Marsden.
- 4.3. Descripción del modelo atómico nuclear. Limitaciones.

1 hora teoría.

5. Antecedentes de la Teoría Cuántica Moderna.

- 5.1. Modelo atómico de Bohr.
- 5.1.1. Antecedentes.
Naturaleza de la luz. Parámetros característicos de la onda.
Espectro electromagnético.
Radiación del cuerpo negro.
Efecto fotoeléctrico.
Espectros de absorción y de emisión del átomo de hidrógeno. Ecuación de Rydberg. Series de Lyman, Balmer, etc.
- 5.1.2. Postulados de Bohr. Cuantificación del momentum angular. Número cuántico n . Niveles de energía. Radios y velocidades de las órbitas.
- 5.1.3. Contrastación del modelo con la realidad.
Espectros de absorción y de emisión del átomo de hidrógeno.
Energía de ionización. Definición, cálculo.
- 5.1.4. Limitaciones del modelo.
Experiencias de Cátedra: a) Espectroscopía.

- 5.2. Modelo de Bohr-Sommerfeld. Número cuántico l .
 - 5.3. Efecto Zeeman. Número cuántico m .
 - 5.4. Naturaleza dual de la materia. De Broglie.
 - 5.5. Principio de incertidumbre de Heisenberg.
Película No. 4149 El Atomo de Hidrógeno desde el punto de vista de la Mecánica Cuántica.
- 6 horas teoría.
2 horas discusión.

6. Modelo atómico de la Teoría Cuántica Moderna.

- 6.1. Fundamentos.
 - 6.1.1. Ecuación de Schrödinger. Función de onda. Interpretación física del cuadrado de la función de onda (Postulado de Max Born). Condiciones físicas que restringen la ecuación de Schrödinger.
 - 6.2. Partícula en una caja de potencial. Degeneración de niveles de energía.
 - 6.3. Atomo de hidrógeno.
 - 6.3.1. Números cuánticos n , l y m .
 - 6.3.2. Análisis cualitativo de la función de onda, partes radial y angular. Concepto de orbital atómico. Orientación y simetría.
 - 6.3.3. Niveles de energía.
 - 6.4. Spin. Número cuántico s .
 - 6.4.1. Antecedentes. Efecto anormal de Zeeman. Experimentos de Stern y Gerlach.
 - 6.4.2. Cuantización del momentum angular del spin.
 - 6.4.3. Principio de exclusión de Pauli.
- 3 horas teoría.
1 hora discusión.

PRIMER EXAMEN DEPARTAMENTAL.

- 7. Atomos Polielectrónicos.
 - 7.1. Principio de Construcción.
 - 7.1.1. Regla de Hund (máxima multiplicidad).
 - 7.1.2. Orden relativo de los niveles y subniveles energéticos. Variación de éste con el número atómico.
 - 7.1.3. Estructuras electrónicas más estables.
- 1 hora teoría.
1 hora discusión.

8. Propiedades Periódicas.
- 8.1. Ley periódica en función de la configuración electrónica. Tipos de elementos según su configuración electrónica y - su actividad química.
- 8.2. Efecto pantalla. Carga nuclear efectiva.
- 8.3. Radio atómico.
- 8.4. Relación entre la magnitud de la energía de ionización y el carácter metálico. Relación energía de ionización-número atómico.
- 8.5. Afinidad electrónica. Definición. Significado del signo.
- 8.6. Electronegatividad. Definición y escala de Pauling. Tendencia a ceder o ganar electrones. Películas No. 4112 - "Familias Químicas", No. 4151 "Energía de Ionización".
Experiencia de Cátedra: Propiedades Periódicas.

4 horas teoría. 5 horas
1 hora discusión.

III.- ESTRUCTURA MOLECULAR:

9. Introducción.
- 9.1. Tipos de compuestos que existen en la naturaleza. Propiedades generales.
 - 9.1.1. Diferencia de las electronegatividades entre los elementos que se unen y características del compuesto que forman.
Experiencias de Cátedra: A) Propiedades de Algunos Compuestos Químicos, Conductividad eléctrica. B) Película-4157 "Unión Química".
 - 9.1.2. Diferentes tipos de enlace, iónico, covalente metálico. Puente de Hidrógeno.
- 9.2. Criterios para juzgar la validez de un modelo de unión química.
 - 9.2.1. Longitud de unión.
 - 9.2.2. Energía de unión. Orden de unión.
 - 9.2.3. Geometría molecular. Momento dipolo.
 - 9.2.4. Propiedades magnéticas.
 - 9.2.5. Propiedades espectroscópicas.
 - 9.2.6. Propiedades termodinámicas.

Experiencia de Cátedra: Propiedades magnéticas de algunos compuestos.

- 9.3. Modelo del octeto de Lewis.
 - 9.3.1. Compuestos iónicos.
 - 9.3.2. Compuestos covalentes.
 - 9.3.3. Reglas de Fajans.
 - 9.3.4. Predicción de geometría.
 - 9.3.5. Limitaciones. Contrastación del modelo con la realidad usando los criterios expuestos en 9.2.
- 9.4. Modelo de resonancia. Ejemplos de moléculas orgánicas e inorgánicas cuya estructura se explica satisfactoriamente mediante el uso del modelo de resonancia. Reglas para seleccionar las estructuras contribuyentes más importantes.
- 9.5. Aplicación de la caja de potencial a moléculas con dobles enlaces conjugados. Cálculo de la longitud de onda de absorción del butadieno.

3 horas teoría. 4 horas
1 hora discusión.

10. Modelo Enlace-Valencia.

- 10.1. Postulados fundamentales. Interpretación de orbitales. Simetría y energía de los orbitales atómicos con factores restrictivos de la interpretación.
- 10.2. Molécula de hidrógeno. Fuerzas que intervienen. Gráfica distancia-energía.
- 10.3. Hibridación. Ejemplos más comunes de compuestos orgánicos e inorgánicos.
- 10.4. Influencia de la presencia de pares de electrones no compartidos.
- 10.5. Uniones σ y uniones π . Simetría. Planos nodales. Estabilidad relativa.
- 10.6. Contrastación del modelo con la realidad, usando el criterio expuesto en 9.2.

6 horas teoría. 8 horas
2 horas discusión.

SEGUNDO EXAMEN DEPARTAMENTAL.

11. Modelo del Orbital Molecular.

- 11.1. Combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA). Orbitales de unión y de antiunión. Diagramas de energía. Configuraciones electrónicas.
- 11.2. Aplicación del modelo a algunas moléculas homonucleares: H_2 , He_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , y Ne_2 .
- 11.3. Aplicación del modelo a algunas especies diatómicas heteronucleares: HF , BN , CN , CN^- , CO y NO .
- 11.4. Orbital deslocalizado.
- 11.5. Contrastación del modelo con la realidad, usando el criterio expuesto en 9.2.

6 horas teoría 8 horas
2 horas discusión.

- 12. Modelos de enlace de los compuestos de coordinación:
- 12.1. Ácidos y bases de Lewis. Definición. Ejemplos. Distribución en la clasificación periódica de los elementos.
- 12.2. Conceptos de átomo o grupo central y ligandos. Número de coordinación del ion central y estado de oxidación del complejo.
Experiencia de Cátedra: A) Obtención de Complejos Coloridos. B) Película 4172 "El Vanadio un elemento de - Transición".
- 12.3. Aplicación del modelo enlace-valencia a compuestos de coordinación.
12.3.1. Hibridación del Metal Central Geometría.
- 12.4. Modelo del Campo Cristalino.
12.4.1. Degeneración de orbitales en campo octaédrico, tetraédrico y cuadrado plano. Efectos magnéticos de esta degeneración.
12.4.2. Complejos internos (campo fuerte, bajo spin) y externos (campo débil, alto spin).
12.4.3. Color en iones complejos.
- 12.5. Aplicación del modelo orbital molecular a los compuestos de coordinación.
12.5.1. Modelo del Campo Ligando.

6 horas teoría. 8 horas
2 horas discusión.

TERCER EXAMEN DEPARTAMENTAL

NUMERO TOTAL DE HORAS

41 HORAS - TEORIA

13 HORAS - DISCUSION

6 HORAS - EXAMENES

4. Bibliografía para el alumno:

- P. Ander y A. Sonessa. PRINCIPIOS DE QUIMICA.
Limusa. México, 1973.
- H.B. Gray y G.P. Haight. PRINCIPIOS BASICOS DE QUIMICA.
Reverté. México, 1969.
- J.W. Eichinger, Jr. ENLACES QUIMICOS. INTRODUCCION Y FUNDAMENTOS.
Publicaciones Cultural. México, 1973.
- R.S. Drago. ENLACE QUIMICO Y ESTRUCTURA MOLECULAR.
Limusa Wiley. México, 1973.
- M. Díaz Peña y A. Roig. QUIMICA FISICA.
Muntaner. Alhambra. Madrid. 1972.

OBJETIVOS.- Familiarizar a los estudiantes con el lenguaje y conceptos básicos de la Química.

Mediante la utilización del método científico capacitarlo para interpretar en términos del modelo atómico actual las propiedades fundamentales de la materia.

1.- ESTRUCTURA ATOMICA.

- a) Conceptos de átomo y molécula. Lavoisier y Gay-Lussac. Teoría de Dalton. Hipótesis de Avogadro. Pesos atómico y molecular, ecuaciones químicas, estequiometría.
- b) Origen de la Teoría Cuántica. Naturaleza de la luz. - Efecto fotoeléctrico. Planck. Espectro de Absorción y - de emisión del átomo de hidrógeno. Modelo de Rutherford.
- c) Teoría de Bohr del átomo de hidrógeno. Necesidad de - una mejor teoría.
- d) Teoría Moderna de la estructura atómica. Principios de - incertidumbre de Heisenberg; Teoría de De Broglie. Orbitales Atómicos. (Película No. 4149).
- e) La ecuación de onda y los números cuánticos para el átomo de hidrógeno. Principio de exclusión de Pauli. Regla de Hund. Construcción de átomos hidrogenoides.

1er. Examen Parcial.

- 2.- PROPIEDADES ATOMICAS.- Metales y no metales. Metales de - transición. Radio atómico. Potenciales de ionización, afinidad - electrónica (Película 4151). Propiedades magnéticas. (Película 4112).

- 3.- UNION QUIMICA.- Unión Covalente. Octeto de Lewis. -- Unión iónica. Orbitales Moleculares. Orbitales de unión y de "antiunión". Orbitales σ y π . Moléculas diatómicas homonucleares. Moléculas diatómicas heteronucleares. Unión valencia. (Orbitales Moleculares Localizados) hibridación en átomos de Be, B, O, N y C. Uniones dobles y triples. Longitudes de unión y energías de unión. Unión metálica y puente de hidrógeno. (Película 4157).
- 2o. Examen Parcial.
- 4.- UNION EN COMPUESTOS DE COORDINACION.- Metales de transición. Iones Estructura y Geometría de complejos. Orbitales "d". Teoría del campo cristalino. Propiedades magnéticas de los complejos. Teoría del campo ligando. Hibridación con orbitales "d". Color de los iones. (Película 4172).
- 3er. Examen Parcial.

BIBLIOGRAFIA

- | | |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Gray, H.B. Y Haight, G.P.
Reverté. México, 1969. | PRINCIPIOS BASICOS DE QUIMICA. |
| Ander P. Sonessa. A.J.
Colliere-Mac.
Millan, N. Y. 1965. | PRINCIPIOS DE QUIMICA |
| Cartnell E. y Fowler, G.W.A.
Reverté. México, 1964. | VALENCIA Y ESTRUCTURA MOLECULAR. (Avanzado). |
| Sienko, J.
Reverté. México, 1964. | STOECHIOMETRY AND STRUCTURE. |
| Schaum, D. Libros Mc. Graw Hill, México, 1969. | TEORIA Y PROBLEMAS DE QUIMICA GENERAL. |

NOTA: En base a éste programa se desarrollaron los temas de Físicoquímica I y su relación con Física.

CONCEPTO DE ATOMO Y MOLECULA

Lavoisier fué el primero en observar que en una reacción -- química que se efectúa en un sistema cerrado el peso de reactivos y productos permanece constante; también observó que para formar un producto en particular el peso de reactivos requeridos para su obtención estaba siempre en una relación fija.

Un estudio de las generalizaciones experimentales conocido como las leyes de los gases que describe como actúan los gases bajo diferentes condiciones ha sido un factor muy importante en la postulación de la existencia de cantidades discretas llamadas átomos y moléculas. Gay Lussac encontró que cuando los gases reaccionan a la misma temperatura y presión, hay una relación numérica simple entre los volúmenes de reactivos y productos; otra manera de enunciar esta observación es: decir que existe una relación molecular entre el volumen de un gas y su temperatura, a una presión constante.

En base a lo anterior, Dalton postuló: 1) Toda la materia está compuesta de pequeñas unidades llamadas átomos. 2) Cada elemento se compone de una clase particular de átomos. 3) Todos los átomos de un elemento son idénticos en propiedades. 4) Una combinación química es la unión de átomos en una proporción numérica definida.

HIPOTESIS DE AVOGADRO. TEORIA DE DALTON. PESOS ATOMICO Y MOLECULAR.

La Hipótesis de Avogadro se puede postular como sigue; "A la misma temperatura y presión volúmenes iguales de gases contienen igual número de partículas".

Basado en las observaciones de Lavoisier y Gay-Lussac, Dalton estableció que toda la materia está compuesta de unidades últimas - llamadas átomos. Cada elemento está compuesto por una clase particular de átomos. Todos los átomos de un elemento dado tienen propieda-

des idénticas. La combinación química es la unión de átomos en una proporción numérica definida.

Implícito en la teoría atómica de Dalton está el concepto de peso atómico. Se puede establecer una escala relativa de combinación de pesos para las diferentes clases de átomos. Primero esta escala estuvo basada en el oxígeno pero variaba entre Física y Química y fue hasta 1961 que se definió como patrón $C^{12} = 12.00$ uma.

Cuando uno se refiere al peso atómico realmente se está -- hablando de masa atómica y se expresa en unidades de masa atómica - (uma). El peso atómico de un elemento puede ser determinado haciéndolo reaccionar con un elemento de peso conocido.

De la Hipótesis de Avogadro se deduce que el peso relativo de un gas con respecto a otro puede ser determinado. Los pesos relativos de cualquier gas, bajo las mismas condiciones pueden ser comparados con pesos patrón. El volumen usado como patrón a STP se le llama volumen gramo molecular. El número de moléculas de un gas a STP es llamado número de Avogadro (μ) y experimentalmente se ha determinado $\mu = 6.023 \times 10^{23}$ moléculas de una mol de gas, la cual tiene un peso igual a su peso molecular en gramos y ocupa 22.41 a STP. La mol es prácticamente una unidad de masa pues el peso de una molécula no puede ser determinado experimentalmente.

El átomo-gramo se define como el número de átomos cuyo peso total es igual al peso atómico en gramos. El número de átomos en un átomo gramo de una sustancia es 6.023×10^{23} . Igual número de átomos gramo de diferentes elementos contienen igual número de átomos, o sea, el número de átomos-gramo es proporcional al número de átomos. La relación de número de átomos diferentes en un compuesto puede ser determinada si el número de átomos-gramo de cada elemento es conocido.

ECUACIONES QUIMICAS, PESO EQUIVALENTE.

Una ecuación química puede ser tratada como una ecuación algebraica. La reacción representa el número relativo de moléculas -

reaccionando y siendo formadas, que se pueden convertir en moles de reactivos y productos dividiendo por el número de Avogadro. Y las moles pueden ser convertidas en gramos multiplicando por el peso molecular o peso fórmula dependiendo de lo que sea adecuado, así el número relativo de reactivos y productos puede ser determinado.

El concepto de compuesto químico se basa en la ley de las composiciones definidas que establece que "cuando un elemento se combina para formar un compuesto se combina en una razón definida de peso". El peso equivalente de un elemento es el número de gramos del elemento que se combina con 8 gramos de oxígeno, o su equivalente - 1.008 gramos de hidrógeno. Un equivalente de un elemento es su peso equivalente en gramos. Un número de equivalentes del elemento A se combina con un número de equivalentes del elemento B para formar el mismo número de equivalentes de un compuesto.

El peso equivalente de un compuesto es el peso en gramos, del peso equivalente de los átomos que lo constituyen. Se puede generalizar que el equivalente de un compuesto siempre reacciona con el mismo número de equivalentes del segundo compuesto para producir -- igual número de equivalentes de cada producto. Entonces un problema de Estequiometría puede ser resuelto sin referirse a una ecuación balanceada.

Es interesante relacionar el concepto de peso equivalente con la capacidad de combinación de un elemento, o sea, la valencia. El peso equivalente multiplicado por la valencia da el peso atómico.

ESTEQUIOMETRIA.

Los cálculos que involucran relaciones de peso entre átomos en un compuesto y entre moléculas y átomos en una reacción química - se llama Estequiometría. Se usa para calcular los pesos atómicos y moleculares, la determinación de fórmulas empíricas de compuestos y las relaciones de pesos entre reactivos y productos en una reacción química.

El enunciado básico de los cálculos estequiométricos es: "todo lo que se puede decir del número relativo de moléculas o de átomos

puede ser dicho del número relativo de moles".

El procedimiento usado para resolver casi todos los problemas de estequiometría es establecer una ecuación basada en la conservación del átomo (o balance molar) y aplicarle la expresión que relaciona el número de moles con el peso y con el peso molecular de las sustancias que intervienen.

EJEMPLOS DE ESTEQUIOMETRIA:

1.- Una muestra de Uranio de 2.5 g se calentó en el aire. El óxido resultante pesaba 2.949 g. Determinar la fórmula empírica del óxido.

2.949 g de óxido contienen 2.5 g de U y $(2.949 - 2.500) = 0.449$ g de O. Un cálculo sobre la base de 2.949 g del óxido indica que existe 2.672 at-g de oxígeno por at-g de uranio. El múltiplo entero más pequeño que dará números enteros es 3.

$$\frac{\text{no}}{\text{nu}} = \frac{2.672 \text{ at-g O}}{1.000 \text{ at-g U}} = \frac{3 \times 2.672 \text{ at-g O}}{3 \times 1.000 \text{ at-g U}} = \frac{8.02 \text{ at-g O}}{3.00 \text{ at-g U}}$$

La fórmula empírica es U_3O_8 .

2. La sosa cáustica, NaOH , se prepara comercialmente mediante la reacción del Na_2CO_3 con cal apagada, Ca(OH)_2 . ¿Cuántos gramos de NaOH pueden obtenerse tratando un kilogramo (1000g) de Na_2CO_3 con Ca(OH)_2 ?



Peso formular del $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106$ del $\text{NaOH} = 40.0$

La ecuación establece que 1 peso formular de Na_2CO_3 reacciona con un peso formular de Ca(OH)_2 para dar 2 pesos formulars de NaOH y un peso formular de CaCO_3 . El problema se refiere a las relaciones en peso entre el NaOH y el Na_2CO_3 . Las otras sustancias, Ca(OH)_2 y CaCO_3 , no necesitan considerarse en los cálculos siguientes una vez que se ha conseguido la igualación completa de la

ecuación. Podrían ser de interés en algún otro problema en que interviniera esta misma ecuación pero no se calcularán ahora.

Primer Método.

La ecuación indica que 1 pfg de Na_2CO_3 (106.0 g)-- produce dos pfg de NaOH (80,0 g). Así pues.

$$106.0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \text{ da } 80.0 \text{ g NaOH}$$

$$1 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \text{ da } \frac{80.0}{106.0} \text{ g NaOH}$$

y

$$1000 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \text{ da } 1000 \times \frac{80.0}{106.0} \text{ g} = 755 \text{ g Na}_2\text{OH}$$

Método del peso fórmula-gramo.

El símbolo n con subíndice se utilizará para referirnos al número de átomos grammo o moles de una sustancia. Consideremos -- 1000 g de Na_2CO_3

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1000 \text{ g}}{106.0 \text{ g/mol}} = 9.43 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

A partir de los coeficientes de la ecuación igualada:

$$n_{\text{NaOH}} = 2n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2 \times 9.43 = 18.86 \text{ mol NaOH}$$

$$\text{Peso de NaOH} = 18.86 \text{ mol NaOH} \times 40.0 \text{ g NaOH/mol NaOH} = 754 \text{ g NaOH}$$

METODO DE LAS PROPORCIONES.

Sea x = número de gramos del NaOH que se obtienen a partir de 100 g de Na_2CO_3 . El problema ahora se expresa así; ---

106.0 g de Na_2CO_3 (1 mol de Na_2CO_3) da 80 g de NaOH (2 mol de NaOH) de aquí que 1000 g de Na_2CO_3 dará x g de NaOH . En forma de proporción:

$$\frac{10.0 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3}{80.0 \text{ g } \text{NaOH}} = \frac{1000 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3}{x}$$

$$x = 1000 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{80.0 \text{ g } \text{NaOH}}{106.0 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3} = 755 \text{ g } \text{NaOH}$$

METODO DE LOS FACTORES.

Como en el método anterior x peso del NaOH obtendríamos. - Se escribe una ecuación en la que x se iguala a 1000 g de Na_2CO_3 y el segundo miembro de la ecuación se transforma mediante factores de conversión sucesivos hasta que tenga las unidades de g de NaOH - deseadas.

$$x = 1000 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{1 \text{ mol } \text{Na}_2\text{CO}_3}{106.0 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{2 \text{ mol } \text{NaOH}}{1 \text{ mol } \text{Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{40.0 \text{ g } \text{NaOH}}{1 \text{ mol } \text{NaOH}} = 755 \text{ g } \text{NaOH}$$

ORIGEN DE LA TEORIA CUANTICA. NATURALEZA DE LA LUZ. -- EFECTO FOTOELECTRICO. PLANCK.

Muchos fenómenos de la naturaleza pueden explicarse suponiendo que la luz se comporta como onda. Las perturbaciones de los campos eléctricos y magnéticos a través del espacio causan ondas electromagnéticas. La dispersión de diferentes clases de rayos electromagnéticos se llama espectro electromagnético. (Figura 1). Pág. 75.

La velocidad de emisión de energía por una superficie caliente depende de la temperatura, la naturaleza de la superficie y el área; una superficie rugosa radia más energía por segundo que una superficie pulida de la misma área y a la misma temperatura. Cuanto más negra es la superficie, mayor es la radiación de tal manera que la radiación máxima a una temperatura dada es la que procede de una superficie "perfectamente negra". Por eso sólo se podrá estudiar la dependencia entre la energía radiante y la temperatura si se dispone de tal superficie radiante. La radiación se llama entonces "radiación del cuerpo negro" y aunque es imposible tener una superficie "perfectamente negra", se puede obtener experimentalmente una radiación con características muy próximas a las que se podría esperar de tal superficie a partir de una pequeña abertura en la pared de un horno que se mantiene a temperatura constante. Si la radiación de tal fuente se dispersa con un sistema de prismas y se hace llegar a un detector de energía muy sensible, tal como un par-termoeléctrico, se puede estudiar la distribución de energía entre las diferentes longitudes de onda. (Gráfica 1) Pág. 76. La forma de la curva obtenida experimentalmente no está de acuerdo con lo predicho por la teoría clásica electromagnética, se esperaba que la radiación fuera continua, de acuerdo a la teoría clásica la intensidad de la radiación es proporcional a ν^2 y la intensidad debe aumentar sin límite al aumentar la frecuencia. Para explicar este fenómeno se necesitó una nueva teoría.

En 1900 Planck postuló que "la energía absorbida o emitida no sucede de manera continua sino en piezas discretas de energía llamadas cuantos y está dada por: $E = h \nu$ ". Donde h se denomina la constante de Planck y tiene un valor de 6.63×10^{-27} ergs. De aquí que se puede pensar en la energía no solo como onda continua sino también como paquetes discretos. La radiación electromagnética se dice que tiene una naturaleza dual, entonces se puede pensar como onda o como partícula dependiendo del experimento de que se trate. Hallerwack observó la luz ultravioleta que pega en una placa de zinc conectada a un electroscopio. Se hicieron diferentes observaciones dependiendo de la carga neta de la placa, cuando la luz ultravioleta incide en la placa de zinc, las hojas del electroscopio se colapsan cuando la carga neta de la placa es negativa, se mueven ligeramente para separarse cuando la carga neta es positiva, y se apartan completamente cuando la placa es neutra. Estas observaciones fueron satisfactoriamente explicadas considerando que la luz incidente interactúa con los electrones relativamente perdidos de la placa de zinc y los saca de la placa haciéndola menos nega

tiva.

Para entender el efecto fotoeléctrico se hacen experimentos con una celda fotoeléctrica. (Figura 2). Pág. 77. La luz incidente - choca en el cátodo, compuesto de una sustancia fotoeléctrica que suelta electrones que son colectados por el ánodo. En los primeros experimentos la sustancia fotoeléctrica y la longitud de onda de la luz incidente se conservaron constantes, mientras la intensidad de la luz incidente y el voltaje entre el cátodo y el ánodo fueron variados. Los resultados se muestran en la Gráfica 2. Pág. 76. Primero se notó que la placa alcanza una saturación dada la corriente para cada intensidad. - La intensidad de la luz determina el número de electrones soltados por el cátodo. Estos electrones varían su energía cinética y forman una nube electrónica en el cátodo. El voltaje es la fuerza directora que regula el flujo de electrones de la nube al ánodo. Algunos de los electrones más energéticos pueden alcanzar el ánodo cuando se aplica un voltaje "de repulsión". De cualquier modo debe haber un voltaje suficientemente negativo para repeler los electrones más energéticos, causando una corriente cero en la placa. Este se dice que es el voltaje umbral, V_0 . También debe ser alcanzado un voltaje con el que se jalará todos los electrones de la nube a la placa tan pronto como sean soltados del cátodo. Un aumento en el voltaje no incrementará el número de electrones que alcanzan la placa y la corriente de la placa llega a estar saturada. Es evidente que el voltaje umbral es independiente de la intensidad de la luz. Para determinar de que variables dependía la energía del electrón se hizo un segundo experimento con la misma fotocelda -- ahora sólo la intensidad de la luz era constante y la frecuencia de la luz incidente se variaba con filtros para permitir pasar sólo ciertas longitudes de onda. Los resultados se muestran en la gráfica 3. Pág. 76. De aquí se hace notar que el voltaje umbral depende de la frecuencia de la luz incidente; la más alta frecuencia da voltaje umbral más negativo. - Entonces el voltaje umbral es el mínimo voltaje necesario para repeler los electrones más energéticos en la nube del cátodo. $E = V_0 e = (\frac{1}{2} m v^2)_{\text{máx}}$.

La dependencia de la frecuencia de la luz incidente en la energía cinética máxima del electrón se muestra en la gráfica 4. La línea recta que resulta da la frecuencia umbral al extrapolarla a la abscisa y la energía umbral para cuando se extrapola a la ordenada. La frecuencia umbral es la mínima frecuencia de la luz que libera electrones y - -

desde luego varía de una sustancia fotoeléctrica a otra, dependiendo - de la facilidad con que puedan ser removidos los electrones de la superficie. Para una segunda sustancia fotoeléctrica la Gráfica 4. Pág.76, da una línea paralela a la línea encontrada para la primera sustancia.- La interpolación de esta relación lineal que tiene igual pendiente pero diferentes intersecciones hizo que Einstein ganara el premio Nobel 1912.

La teoría clásica usada para explicar fenómenos que involucran radiaciones electromagnéticas requiere que la energía dependa de la intensidad de la radiación. Einstein, trató de usar la idea de la cuantización de la energía para explicar la radiación del cuerpo negro. El estableció que un fotón de energía luminosa $h\nu$, penetra el material - fotoeléctrico e interactúa con el electrón más suelto de la sustancia dando toda su energía. Parte de la energía adquirida por el electrón es usada sólo para separar el electrón de la sustancia y la energía restante es la energía cinética del electrón cuando éste deja la superficie. Energía del fotón = energía de escape + energía cinética. $h\nu = p + \frac{1}{2} m v^2$. Donde p es la energía de escape o función trabajo del material fotoeléctrico y es la mínima energía requerida para separar al electrón de la superficie con una energía cinética igual a cero. Entonces en ese punto $p = h\nu_0$. es decir, $\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - h\nu_0$. Al graficar la energía cinética contra la frecuencia da una línea recta con h como pendiente, ν_0 la intersección con la abscisa y $-h\nu_0$ es la intersección con la ordenada. Esto está claramente de acuerdo con los resultados de los experimentos anteriores y da base para la hipótesis de que la luz de frecuencia ν puede ser emitida y absorbida en paquetes de energía $h\nu$. En la gráfica 4 - se observa que al tener dos rectas paralelas (igual pendiente) esto da - como resultado un solo valor para la constante de Planck, pero la frecuencia umbral y la función trabajo varían de una a otra sustancia.

F I S I C A

ORIGEN DE LA TEORIA CUANTICA. (Radiación del Cuerpo Negro, - Planck)

Si se abre un pequeño agujero en una de las paredes de la cavidad de un cuerpo, parte de la radiación escapa y se puede analizar. El agujero se ve muy brillante cuando el cuerpo está a temperatura alta

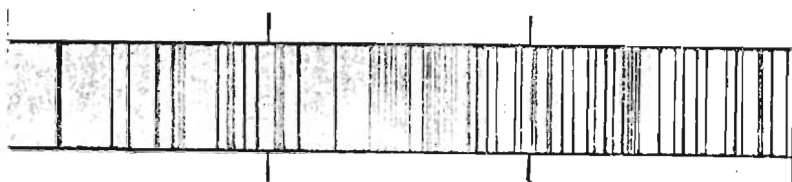
y la intensidad de la radiación de equilibrio dentro de la cavidad es alta, pero se ve completamente negro a temperaturas bajas cuando la intensidad de la radiación de equilibrio es despreciable en la región visible del espectro. Es por esa razón que los que analizaron este tipo de radiación que sale de la cavidad la llamaron "radiación del cuerpo negro".

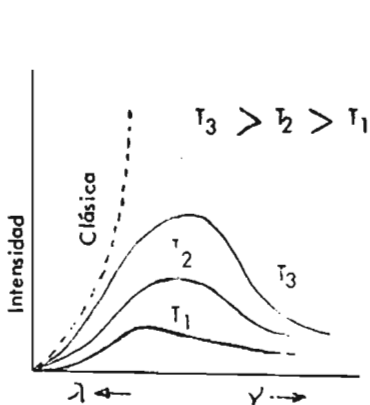
Max Planck (1858-1947) sugirió alrededor de 1900 que si la radiación dentro de la cavidad está en equilibrio con los átomos de las paredes, debía haber una correspondencia entre la distribución de energía de la radiación y las energías de los átomos en la cavidad. Planck supuso, como modelo para los átomos radiantes, que los mismos se comportaban como osciladores armónicos y que cada uno oscila con una frecuencia dada ν . Planck sugirió como segunda hipótesis que -- "cada oscilador puede absorber o emitir energía de radiación en una cantidad proporcional a su frecuencia ν ".

Esta última condición no se exige en la teoría clásica del electromagnetismo (expresada por las ecuaciones de Maxwell) la cual permite una emisión o una absorción continua de energía. Si E es la energía absorbida o emitida en un solo proceso de interacción de un oscilador con la radiación electromagnética, la hipótesis de Planck establece: $E = h \nu$.

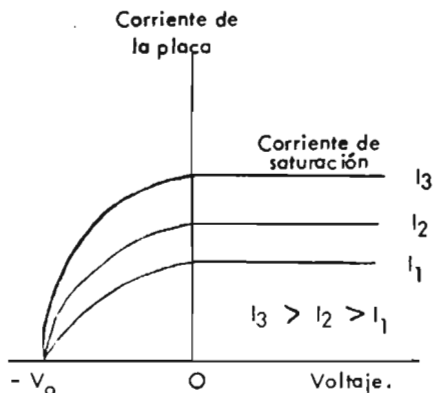
Ondas	Rayos cósmicos	Rayos gamma	Rayos X	UV	Visible	IR	Radio
ν (seg ⁻¹)	3×10^{22}	3×10^{20}	3×10^{19}	3×10^{17}	3×10^{15}	3×10^{13}	3×10^4
λ (cm)	10^{-12}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-5}	10^{-3}	10^6

FIGURA 1. Espectro electromagnético. No está dibujado a escala.

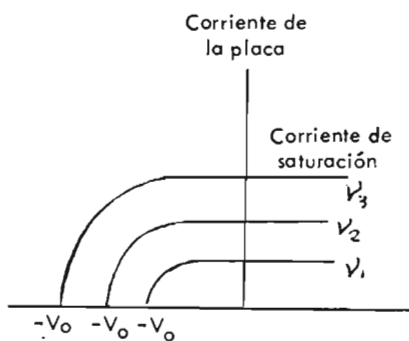




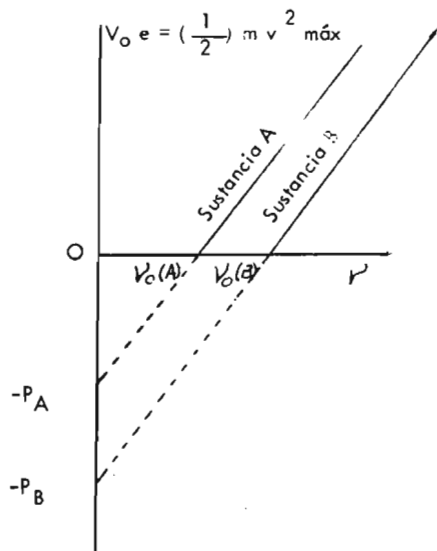
GRAFICA 1. Distribución espectral de la intensidad de la radiación de un cuerpo negro a tres temperaturas. La línea punteada es la forma de la curva obtenida por la teoría clásica.



GRAFICA 2. Efecto del voltaje en la corriente de la placa a diferentes intensidades luminosas y frecuencia constante para una sustancia fotoeléctrica.



GRAFICA 3. Efecto del voltaje en la corriente de una placa a diferentes frecuencias de luz y a una intensidad constante para una sustancia fotoeléctrica.



GRAFICA 4. Dependencia de la frecuencia de la luz incidente en la energía cinética del electrón más energético emitido por la sustancia fotoeléctrica.

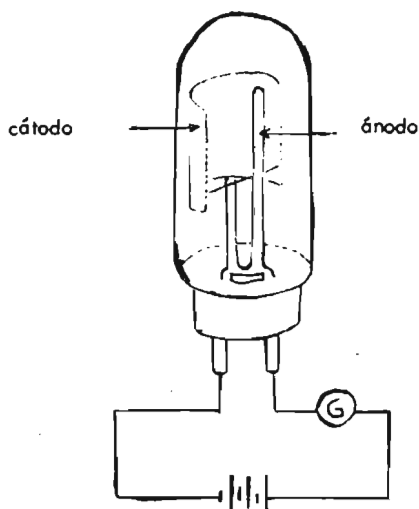


FIGURA 2. Celda fotoeléctrica.

F I S I C A

EFECTO FOTOELECTRICO.

Daremos una explicación física sencilla de los experimentos realizados por Hertz y Hallenwack recordando lo que es la electrización de un cuerpo. La electrización es de dos tipos y corresponde a cargas eléctricas negativas o positivas. La carga eléctrica neta de un cuerpo es la suma algebraica de sus cargas positivas y negativas.

En el caso del efecto fotoeléctrico la energía es igualada al potencial de la placa por la carga del electrón; recordando la definición de potencial eléctrico encontramos: "El potencial eléctrico en un punto se define como la energía potencial por unidad de carga colocada en dicho punto, es decir:

$$V = \frac{E_p}{q} \quad E_p = Vq$$

Y recordando que la energía total de una partícula cargada o de un ión de masa m y carga q moviéndose en un campo eléctrico es:

$$E = E_k + E_p = \frac{1}{2} m v^2 + Vq$$

Se escoge el valor cero para el potencial eléctrico en una de las placas y se sabe que en el experimento realizado para el efecto fotoeléctrico, la velocidad de los electrones antes de ser desprendidos es igual a cero. Entonces podemos tener: $eV_0 + \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = 0$
 $eV_0 = \frac{1}{2} m v^2_{\text{máx.}}$

ESPECTROS DE ABSORCION Y DE EMISION DEL ATOMO DE HIDROGENO

El espectro de absorción resulta al hacer pasar ondas luminosas a través de los átomos. Todos los átomos y moléculas absorben luz y el espectro consecuente así llamado, es característico de cada átomo o molécula.

En el caso del hidrógeno el menor número de onda al que absorbe es $82\,259\text{ cm}^{-1}$ (Figura 3). Pág. 80. El espacio que existe entre la línea de absorción es menor a medida que aumenta el número de onda. Al pasar de $109\,678\text{ cm}^{-1}$ se da lugar a una fotoemisión de alta energía y son absorbidos todos los cuantos de luz, las líneas aparecen como unidas entre sí, formando una zona continua.

Al someterse átomos o moléculas a condiciones de alta energía se observa que hay emisión de luz a determinada frecuencia. Igual que en el caso de los espectros de absorción, los de emisión son también característicos de cada átomo o molécula. Una observación interesante es que sólo se emiten fotones de cierta energía.

Los átomos de hidrógeno al calentarse emiten luz roja; y el espectro de emisión contiene más líneas que el de absorción. (Figura 3). Pág. 80. Comparando los espectros se observa que las líneas correspondientes a $82\,259\text{ cm}^{-1}$ y superiores están en la misma posición pero abajo de este número de onda ya no aparecen las líneas en el de absorción. Se pueden notar en el espectro de emisión que hay tres grupos de líneas que se llaman series y llevan el nombre de los científicos que las descubrieron. La serie de Lyman corresponde a la región ultravioleta lejano, la de Balmer cubre una porción del visible y una pequeña parte de ultravioleta, y la de Paschen está en el infrarrojo cercano.

Para determinar las posiciones de las líneas en el espectro de emisión del hidrógeno se usa la siguiente expresión matemática:

$$\bar{\nu}_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

donde n y m son números enteros y m mayor que n. R_H es la constante de Rydberg y es igual a $109\,677.581\text{ cm}^{-1}$, valor obtenido experimentalmente.

No existe ninguna explicación teórica para estos resultados experimentales pero esto dió origen a la primera teoría del movimiento de los electrones en los átomos.

F I S I C A

ESPECTROS DE ABSORCION Y DE EMISION DEL ATOMO DE HIDROGENO

Cuando una onda electromagnética incide sobre un átomo, tanto el campo eléctrico de la onda como el magnético actúan sobre los electrones de dicho átomo o molécula. Un átomo o molécula absorbe radiación electromagnética cuando la frecuencia de la onda — electromagnética coincide con una de las frecuencias de su espectro de emisión, es decir los espectros de emisión y de absorción de una sustancia se obtienen con la misma frecuencia.

La absorción de energía provoca un ajuste del movimiento electrónico que corresponde; a mayor energía del átomo (o molécula) se dice que el átomo queda en un estado excitado. Un átomo o molécula excitado puede a su vez reemitir en forma de radiación dipolar eléctrica el exceso de energía absorbida; pero como los electrones actúan como dipolos eléctricos y oscilan forzosamente, los átomos excitados pueden por el proceso inverso emitir radiación electromagnética de la misma frecuencia de la onda incidente.



FIGURA 4. Dispersión de rayos α en una hoja metálica. Experimento de Rutherford.

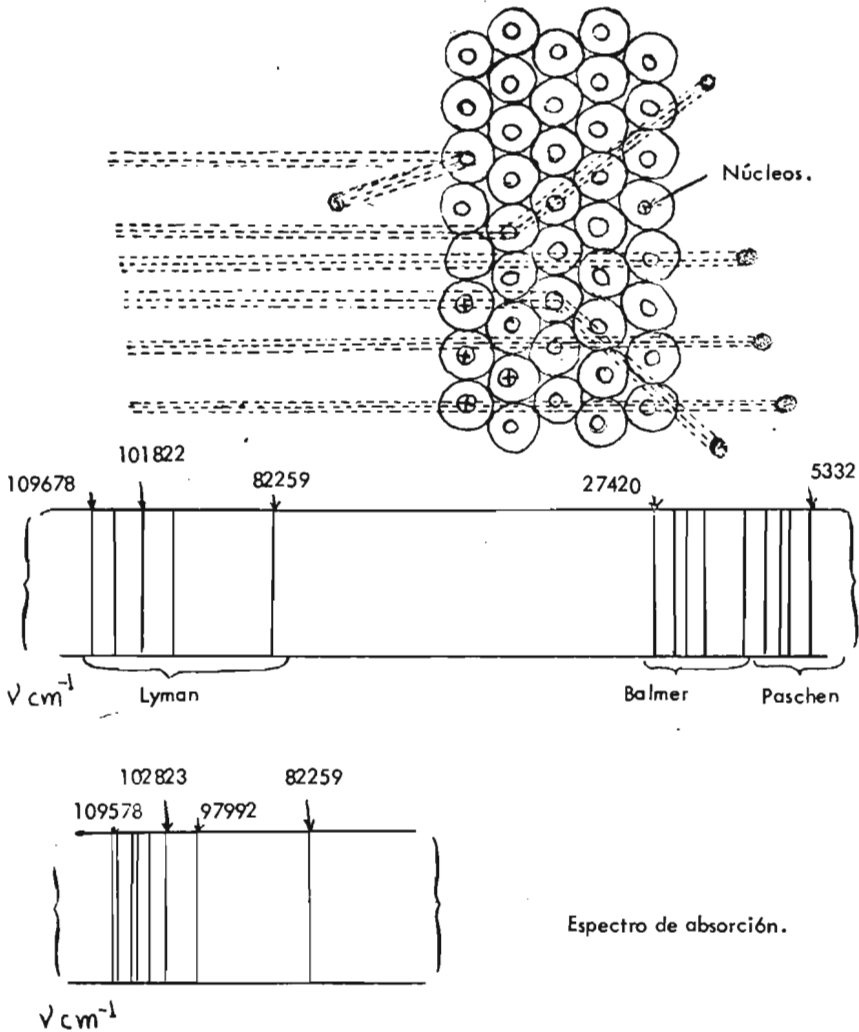


FIGURA 3. Espectro de emisión del hidrógeno, en el que están indicadas las series. La escala está en número de ondas. La figura inferior es el espectro de absorción dibujado a escala, para mostrar los tamaños relativos de ambos espectros.

MODELO DE RUTHERFORD

Rutherford (1911) examinó la distribución de masa en el átomo (Figura 4). Pág. 80 . Bombardeó con partículas α (núcleos de helio cargados positivamente) hojas muy delgadas de metal (oro y platino). Para detectar los rayos α que se dispersaban al chocar con la hoja metálica usó una película fotográfica o una cámara de ionización. Rutherford notó que la mayoría de los rayos α pasaban a través de la hoja metálica sin desviarse y menos de un 1% se desviaban algunas a ángulos mayores de 90° entonces dedujo que la mayor parte del átomo estaba formada por espacios vacíos y la desviación del 1% de los rayos le indicó que la unidad de los átomos estaba formada por núcleos positivos y pequeños, donde la densidad de carga debía ser grande pues las desviaciones llegaban a tomar ángulos muy grandes. Entonces estableció un modelo para el átomo compuesto de un núcleo masivo cargado positivamente y electrones alrededor del núcleo.

Esta teoría explica la distribución de cargas positivas y negativas, pero no el origen de las líneas del espectro. Un electrón girando alrededor del núcleo de acuerdo a la Física Clásica se acelera y por tanto existe una radiación de energía, lo cual haría que el electrón continuamente estuviera perdiendo energía y así disminuiría el radio de su órbita, emitiendo una radiación continua y cayendo finalmente en el núcleo. Esto contradice dos hechos ya para entonces conocidos experimentalmente : la estabilidad de los átomos (no se colapsan) y el hecho de que los átomos dan origen a un espectro formado de líneas y no a un espectro continuo. Esto hace que la teoría de Rutherford no sea suficiente para explicar lo que se refiere al átomo; hubo entonces que establecer nuevos modelos atómicos, que tuvieran en cuenta las objeciones al modelo anterior.

F I S I C A

MODELO DE RUTHERFORD

De acuerdo con el modelo de Rutherford (cargas positivas concentradas en pequeños núcleos y cargas negativas alrededor de él), la intensidad del campo eléctrico alrededor del átomo es de - -

10^{21} volt/m intensidad que puede desviar y aún invertir la dirección de una partícula alfa que llega a las proximidades del núcleo. Las partículas alfa son relativamente pesadas (7000 veces más que el electrón), cuando llegan al núcleo se encuentran con un campo eléctrico intenso y son dispersadas. Con los electrones no tienen una interacción apreciable por ser tan ligeros.

Examinemos ahora la mecánica clásica para el átomo de hidrógeno puesto que es el más sencillo de todos. Se supone por conveniencia que la órbita del electrón es circular. Para mantener el electrón a una distancia r del núcleo, dos fuerzas son las que intervienen, de igual magnitud pero de sentidos contrarios. Por lo tanto, tenemos:

$$F_{\text{centrípeta}} = F_{\text{electrostática}}$$

o sea: $m v^2/r = e^2/r^2$ - - - - - (1)

de donde: $m v^2 = e^2/r$ - - - - - (2)

La energía total del electrón será la suma de su energía cinética y su energía potencial eléctrica, entonces:

$$E = T + V = \frac{1}{2} m v^2 + \left(- \frac{e^2}{r} \right)$$

Relacionándola con la ecuación (2) tenemos:

$$E = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = - \frac{e^2}{2r}$$

La hipótesis que acabamos de exponer es una aplicación directa de las leyes de Newton y del campo eléctrico de Coulomb—ambos pilares básicos de la Física Clásica, y está de acuerdo con la observación experimental de que los átomos son estables. Sin embargo, no está de acuerdo con la teoría electromagnética, ya que ésta dice que toda carga eléctrica acelerada irradia energía en forma de ondas electromagnéticas.

TEORIA DE BOHR DEL ATOMO DE HIDROGENO

Niels Bohr desarrolla su teoría para explicar algunas—

relaciones empíricas bien conocidas entre las frecuencias de las líneas del espectro de hidrógeno. Propuso tres postulados sobre la condición de los electrones en los átomos: 1) La ley de Maxwell que establece que "una carga eléctrica acelerada en un campo eléctrico debe emitir radiación electromagnética"; no se aplica a los electrones en los átomos. 2) Hay ciertas órbitas en las cuales un electrón se puede mover alrededor del núcleo sin emitir radiaciones electromagnéticas; estas órbitas en las que el electrón mantiene un estado de energía constante se conocen como estados estacionarios o permitidos. 3) Para órbitas circulares de los estados estacionarios la relación a satisfacer es que: el producto de la circunferencia de la órbita por el momentum del electrón sea igual a un número entero multiplicado por la constante de Planck. $2\pi r mv = nh$. Bohr adoptó la teoría cuántica relacionando la energía de un electrón en una órbita permitida con la frecuencia de los electrones que se mueven alrededor del núcleo y derivó una ecuación para la energía de los estados estacionarios del electrón en un átomo de hidrógeno - - - -

$$E_n = - \frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \quad \text{Donde } E_n \text{ es la energía en el estado } n, n$$

es un número entero, m es la masa del electrón, e es la carga del electrón y h es la constante de Planck. El signo negativo se usa para ser consistente con la convención de que la energía potencial de atracción tiene valor negativo. El crecimiento de n corresponde a estados de menor atracción entre el electrón y el núcleo; y E_n se aproxima a un valor cero.

De acuerdo a Bohr los valores obtenidos de esta manera representan los valores permitidos para la energía del átomo de hidrógeno. El átomo de hidrógeno no puede existir con una energía diferente a la permitida dada la ecuación. Estos estados permitidos de energía se caracterizan por los valores enteros sucesivos de n ; y a n se le llama número cuántico. Como los electrones no siguen la ley de Maxwell no se colapsan.

Además con esta teoría se pudo deducir la ley empírica de Balmer: y comprobar el valor de la constante de Rydberg.

$$\lambda = \frac{bn^2}{n^2 - 4} \quad \nu = \frac{c(n^2 - 4)}{bn} = R_H (1/2^2 - 1/n^2)$$

F I S I C A

MODELO DE BOHR.

Mediante un análisis dinámico del movimiento del -- electrón alrededor del núcleo como se hizo con el modelo de Rutherford tenemos que la velocidad se puede expresar como: $v^2 = \frac{e^2}{mr}$ tomando en cuenta, la condición de órbita estable postulada por Bohr:

$$v = \frac{n \cdot h}{2 \pi m r}$$

se pueden igualar ambas ecuaciones: $v^2 = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 m^2 r^2} = \frac{e^2}{mr}$

y despejando r, tenemos: $r = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 m e^2}$

sustituyendo r, en la ecuación de energía que se había obtenido con el modelo de Rutherford se obtiene:

$$E_n = - \frac{2 \pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \quad \text{---(1)}$$

Además Bohr postuló que cuando un átomo absorbe o emite energía lo hace en cantidades discretas llamadas "cuantos". (Teoría de Planck).

$$E_i - E_f = h \nu \quad \text{---(2)}$$

Relacionando las ecuaciones 1 y 2 para obtener la frecuencia de la radiación emitida o absorbida por los electrones, se tiene:

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = \frac{2 \pi^2 m e^4}{h^3} \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Esta ecuación es de la misma forma que la obtenida empíricamente por Balmer en donde la constante de Rydberg estará dada por:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{2 \pi^2 m e^4}{h^3 c} \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$R_H = \frac{2 \pi^2 m e^4}{h^3 c}$$

NECESIDAD DE UNA MEJOR TEORIA

La teoría de Bohr fué aceptada pero en 1896 se presentó el problema de la interpretación del espectro emitido por un átomo dentro de un campo magnético; ahora el espectro tenía otras líneas separadas ligeramente debido a la excitación causada por el campo. Estas observaciones fueron hechas por Zeeman y a esta separación se le llama efecto Zeeman. La teoría de Bohr no explicaba este fenómeno, Sommerfeld, un físico alemán trató en base a la teoría de Bohr de explicar que era lo que sucedía suponiendo que además de las órbitas circulares existían órbitas elípticas.

Pero aún esta teoría combinada Bohr-Sommerfeld no era suficiente para explicar con detalle los espectros de los átomos con más electrones. Todo esto dió lugar a que se tratara de encontrar una mejor teoría que explicara todas estas nuevas observaciones.

TEORIA MODERNA DE LA ESTRUCTURA ATOMICA.

Un orbital ψ es la función de onda asociada a un electrón y ψ^2 es su distribución probabilística.

En el caso del átomo de hidrógeno se encuentra que las funciones de onda dan valores cuantizados exactos para la energía, un valor para cada estado del átomo. La energía menor corresponde al estado fundamental, y las energías subsecuentes corresponden a diferentes estados excitados del átomo, estados que son análogos a las órbitas mayores en el modelo de Bohr para las cuales el número cuántico n tiene valores de 2, 3, 4...

A diferencia del modelo de Bohr en el que el número n se introdujo arbitrariamente la ecuación de Schrödinger o ecuación de onda no solo produce soluciones discretas correspondientes al número cuántico principal n , sino que matemáticamente se generan otros números cuánticos que regulan otros caracteres distintivos del orbital atómico. Estos números cuánticos son: l , número cuántico azimutal o

del momentum angular; que se refiere a la forma de la distribución - probabilística de un electrón en un orbital en particular, y cuyos valores van de 0 a $n-1$; m , número cuántico magnético, se refiere a la orientación en el espacio de un orbital definido cuando el átomo se localiza en un campo magnético y su valor depende del valor l , el número de valores posibles es $2l + 1$ y van de $-l$ a $+l$.

Se sabe que cuando los átomos se colocan en un campo magnético, se observan muchas líneas espectrales que en el espectro normal no aparecen; o sea, las líneas del espectro normal se separan en dos o más líneas al aplicar un campo magnético. (Fig. 5). Pág. 86. Este efecto de la separación magnética inducida fué explicado por la introducción en el modelo de Bohr del número cuántico magnético m . En la mecánica de ondas la solución completa de la ecuación requiere un tercer número cuántico que resulta en las energías un poco diferentes para el electrón cuando hay un campo magnético. La ecuación de onda genera los tres números cuánticos n , l y m que han sido encontrados empíricamente con el fin de explicar las transiciones en el espectro atómico.

Goudsmith y Uhlenbeck en 1925 atribuyeron al spin del electrón la existencia de líneas dobles en el espectro de los metales alcalinos.

El electrón al girar actúa como un imán creando un campo magnético que interactúa con el campo magnético en el que se encuentra, esta interacción hace que haya una variación de energía, lo cual trae como consecuencia más líneas en el espectro. El número cuántico de spin puede tomar valores de $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ según el electrón gire en el sentido de las manecillas del reloj o al contrario.

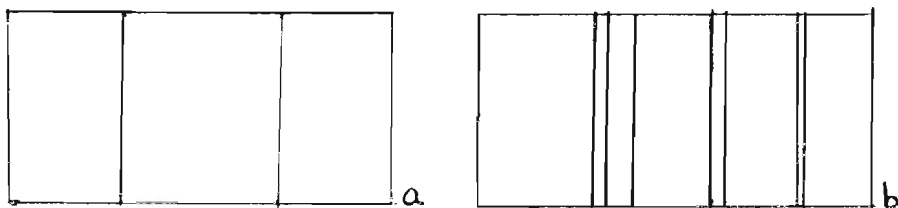


FIGURA 5. Separación de las líneas D del espectro de sodio en un campo magnético. a) Líneas D del sodio 5890 \AA y 5896 \AA sin campo magnético. b) Con campo magnético.

FISICA

TEORIA MODERNA DE LA ESTRUCTURA ATOMICA.

Se dice que una partícula se mueve con un movimiento armónico simple cuando la función que describe el movimiento tiene la forma:

$$x = A \text{ sen } (\omega t + \alpha);$$

La cantidad $\omega t + \alpha$ se denomina "fase, donde α es la fase inicial; esto es, su valor cuando $t = 0$. También se puede expresar en función del coseno como: $x = A \text{ cos } (\omega t + \alpha')$ en donde $\alpha' = \alpha - \pi/2$.

Para el caso de una cuerda extendida a lo largo del eje X y cuyas vibraciones son en el sentido del eje Y, se tiene:

$$y = A \text{ cos } (\omega t + \alpha')$$

Si se eligen el momento $t = 0$ cuando el desplazamiento "y" de la cuerda, para $x = 0$ es un máximo, cualquier desplazamiento en un momento posterior t, en el mismo lugar, dado que $\alpha' = 0$, viene dado por: $y = A \text{ cos } \omega t$.

Si se quiere expresarla en función de la velocidad de la onda v y de su desplazamiento x dado por: $x = vt$, el intervalo entre la formación de la onda para $x = 0$, y su llegada al punto x es x/v . En consecuencia, el desplazamiento "y" de la cuerda para cualquier valor de x, será:

$$y = A \text{ cos } \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) \quad \text{-----(1)}$$

Aunque la ecuación anterior describe completamente el movimiento real de una onda a lo largo de un hilo estirado, no es la solución más general posible de la ecuación diferencial que gobierna la onda. La forma de obtener esta ecuación es derivar "y" dos veces -

con respecto a x

$$\frac{\partial y}{\partial x} = A \left[-\operatorname{sen} \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) \left(\frac{-\omega}{v} \right) \right] \frac{A \omega}{v} \operatorname{sen} \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) \quad \text{-----}(2)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{A \omega}{v} \cos \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) \left(\frac{-\omega}{v} \right) = -\frac{A \omega^2}{v^2} \cos \omega \left(t - \frac{x}{v} \right)$$

Derivando dos veces "y" respecto a t se obtiene:

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -A \omega \operatorname{sen} \omega \left(t - \frac{x}{v} \right); \quad \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = -\omega^2 A \cos \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) \quad \text{-----}(3)$$

Combinando (2) y (3) se tiene:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \quad \text{-----}(4)$$

Aunque la ecuación (1) es una solución de la ecuación (4), no es la solución general de la ecuación de onda para ondas en la dirección y sentido +x es:

$$y = A e^{-i \omega \left(t - \frac{x}{v} \right)} \quad \text{-----}(5)$$

por tanto "y" es una función compleja con una parte real y otra imaginaria, la ecuación (5) puede ser expresada como:

$$y = A \cos \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) - i A \operatorname{sen} \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) \quad \text{-----}(6)$$

En el caso de un hilo estirado, solo la parte real tiene sentido físico, sin embargo, en mecánica cuántica se define una función ψ (psi) de onda que corresponde al desplazamiento "y" de la onda moviéndose en un hilo y puede ser compleja. Por lo tanto:

$$\psi = A e^{-i\omega(t - \frac{x}{v})} \quad \text{-----}(7)$$

en donde sustituyendo $\omega = 2\pi\nu$ y $v = \lambda\nu$ se obtiene:

$$\psi = A e^{-i2\pi(\nu t - \frac{x}{\lambda})} \quad \text{-----}(8)$$

y en función de la energía: $E = h\nu$; $\lambda = \frac{h}{p}$

$$\text{se tiene: } \psi = A e^{-\left(\frac{2\pi i}{h}\right)(Et - px)} \quad \text{-----}(9)$$

La expresión para la función de onda ψ , dada por la ecuación (9), es correcta solamente para partículas moviéndose libremente, mientras que se está más interesado en situaciones donde el movimiento de una partícula está sujeto a varias restricciones. Un caso importante es, por ejemplo, el de un electrón ligado a un átomo por el campo eléctrico de su núcleo. Empezando por derivar dos veces respecto a x la ecuación (9):

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = - \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \psi \quad \text{-----}(10)$$

$$\text{y una vez con respecto a } t: \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{2\pi i E}{h} \psi \quad \text{-----}(11)$$

A velocidades pequeñas comparadas con la de la luz, la energía total E de una partícula es la suma de la energía cinética ($p^2/2m$) y su energía potencial (V):

$$E = \frac{p^2}{2m} + V \quad \text{-----}(12)$$

multiplicando ambos miembros de la ecuación por la función de onda se tiene:

$$E \psi = \frac{p^2}{2m} \psi + V(\psi) \quad \text{-----}(13)$$

De las ecuaciones (10) y (11) se ve que:

$$E \psi = \frac{-h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (14); \quad p^2 \cdot \psi = \frac{-h^2}{4\pi^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (15)$$

Sustituyendo las expresiones (14) y (15) en (13) se obtiene:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - V \quad (16)$$

La ecuación (16) es la ecuación de Schrödinger en función del tiempo. En tres dimensiones tiene la forma:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - V \psi \quad (17)$$

La ecuación (9) es un producto de funciones, una depende del tiempo y la otra de la posición.

$$e^{-\left(\frac{2\pi i E}{h}\right)t} \quad \psi = A e^{\left(\frac{2\pi i p}{h}\right)x}$$

Entonces: $\Psi = \psi e^{-\left(\frac{2\pi i E}{h}\right)t} \quad (18)$

Sustituyendo (18) en (16) se obtiene:

$$E \psi e^{-\left(\frac{2\pi i E}{h}\right)t} = \frac{h}{8\pi^2 m} e^{-\left(\frac{2\pi i E}{h}\right)t} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - V \psi e^{-\left(\frac{2\pi i E}{h}\right)t}$$

y dividiendo ambos miembros por el factor exponencial común, se tiene:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (19)$$

La ecuación (19) es la ecuación de Schrödinger en el estado estacionario.

TEORIA DE DE BROGLIE

Cuando un haz de rayos X, que es una radiación -- electromagnética de alta energía, es pasada a través de un cristal, -- el rayo se difracta como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos del cristal. Este es un comportamiento típico de las ondas.

De manera análoga se pueden producir haces de electrones. Si la energía de estos electrones es escogida correctamente entonces tendrá una longitud de onda que permita el efecto de interferencia y difracción en el cristal.

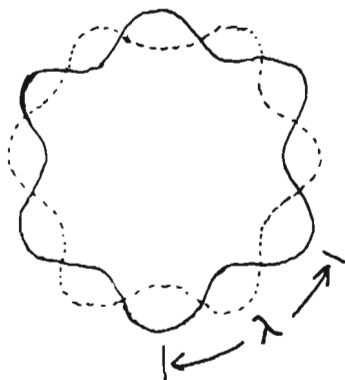
De Broglie observó que si los electrones exhibieran -- sólo comportamiento de partícula, el haz pasaría a través del cristal sin sufrir difracción. Registró en una placa fotográfica el paso del haz de electrones y encontró que el registro era similar al que se -- obtenía con un rayo luminoso. La difracción de los electrones por el cristal claramente probó que el electrón en ciertos experimentos -- tiene características de onda. Al igualar las ecuaciones de Einstein y de Planck para la energía, lo que se hace relacionar la masa con una cierta frecuencia. $E = mc^2 = h\nu$. Las propiedades de onda se obtienen al sustituir $1/\lambda$ por ν/c , $mc = h \cdot \nu/c = h/\lambda$; o sea el momentum del fotón es igual a h/λ . De Broglie supuso que cualquier partícula de masa m obedece la relación: de momentum del -- fotón y tiene una longitud de onda asociada a ella. Si se mueve -- a una velocidad v ; $mv = h/\lambda$ y $\lambda = h/mv$. Usando la idea de De -- Broglie de la naturaleza ondulatoria del electrón se pueden alcan-- zar órbitas estables, la onda debe regresar por su trayectoria des-- pués de cierto número de longitudes de onda como se muestra en la Figura 6. Sólo cuando la longitud de onda es tal que un número -- entero de ondas solo circunscriben el círculo es la condición conocida $2\pi r = n\lambda$. La onda que satisface la condición establecida por la ecuación es una onda estacionaria; una onda asociada a un e -- lectrón en una órbita estable dará una onda estacionaria de energía dada correspondiente a la longitud de la onda estacionaria. Fig. 6. Pág. 92.

Si el electrón en lugar de moverse libremente está cons--
treñido a moverse en una trayectoria específica por el efecto de fuer--
zas externas tales como la fuerza electrostática entre electrón y nú--
cleo, la relación simple de De Broglie debe ser modificada. De cual--
quier modo las matemáticas que describen las ondas pueden ser aplica--
das y de hecho los procedimientos usados para describir el comporta--
miento del electrón en los átomos se conoce como mecánica ondulato--
ria.

TABLA 1. Números cuánticos y orbitales.

n	l	Orbital	m	s	número de combinación
1	0	1s	0	+ 1/2, -1/2	2
2	0	2s	0	+ 1/2, -1/2	2
2	1	2p	+1, 0, -1	+ 1/2, -1/2	6
3	0	3s	0	+ 1/2, -1/2	2
3	1	3p	+1, 0, -1	+ 1/2, -1/2	6
3	2	3d	+2, +1, 0, -1, -2	+ 1/2, -1/2	10
4	0	4s	0		2
4	1	4p	+1, 0, -1	+ 1/2, -1/2	6
4	2	4d	+2, +1, 0, -1, -2	+ 1/2, -1/2	10
4	3	4f	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	+ 1/2, -1/2	14

FIGURA 6. Una onda estacionaria de un electrón según De Broglie, -
ocasionando una órbita estable. La línea punteada repre--
senta ondas de una longitud de onda tal que hace unas--
destruyan a las otras.



PRINCIPIOS DE INCERTIDUMBRE DE HEISENBERG

La teoría de Bohr para el átomo de hidrógeno supone al electrón como una partícula de masa y tamaño definido que se mueve en una órbita de radio definido con una velocidad definida. Bajo estas circunstancias se puede pensar en determinar con precisión la posición del electrón en cualquier momento y establecer su momentum con igual precisión.

Pero de Broglie propuso que el electrón posee propiedades de onda y con esto introdujo un problema difícil. El conocimiento definido de la posición y momentum de una partícula es comprensible porque las partículas tienen tamaño definido o finito. Las ondas en contraste son continuas y no se puede hablar de la posición de una onda en el mismo sentido que de la posición de una partícula, porque la onda se propaga en el espacio. Entonces en términos de la naturaleza ondulatoria de la materia no se puede hablar de cual es su posición exactamente pues esta expresión corresponde estrictamente a fenómeno de partículas.

Werner Heisenberg resolvió el problema buscando el conocimiento exacto de los sistemas que pueden exhibir propiedades de onda. En 1927 él propuso su principio de incertidumbre que establece que "el producto de las incertidumbres en el momentum y la posición del electrón es aproximadamente a la constante de Planck. $\Delta(mv) \cdot \Delta x \approx h$ ".

Esto ha cobrado importancia por la relación que hay con la naturaleza ondulatoria de la materia. Como la relación establecida funciona para todos los cuerpos se puede decir que los cuerpos de dimensiones grandes tienen una longitud de onda asociada muy pequeña y por lo contrario para cuerpos pequeños la longitud de onda es muy grande.

F I S I C A

PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE DE HEISENBERG

Suponiendo que mediante una experiencia ideal se tra

ta de medir la posición y la velocidad de un electrón. Podríamos colocar dos microscopios de rayos γ con los que se pudiesen "ver" los electrones y medir el tiempo que tardan en pasar de uno a otro. Sólo se podrá ver el electrón si el fotón que incide sobre él es reflejado dentro del ángulo de apertura del microscopio, es decir, dentro del cono de ángulo 2α . Ahora bien, un fotón de frecuencia ν tendrá una onda asociada de longitud de onda $\lambda = \frac{c}{\nu}$, y además $p = h\nu/c$.

Si el fotón es reflejado en una dirección que forma un ángulo θ con el eje X, (Fig. 7, Pág. 96) el electrón tendrá una componente del momentum sobre el eje X de:

$$\frac{h\nu}{c} (1 - \cos\theta)$$

y puesto que el electrón podrá ser observado para cualquier valor del ángulo θ de $90^\circ \pm \alpha$ el momentum podrá tomar cualquier valor entre:

$$\frac{h\nu}{c} [1 - \cos(90^\circ \pm \alpha)]$$

es decir:

$$\cos(90^\circ \pm \alpha) = \pm \text{sen}\alpha$$

$$\Rightarrow \frac{h\nu}{c} (1 - \text{sen}\alpha) \text{ y } \frac{h\nu}{c} (1 + \text{sen}\alpha)$$

Si definimos este intervalo de valores como la "indeterminación" en el valor de p y lo representamos por Δp , tenemos:

$$\Delta p = \frac{2h\nu}{c} \text{sen}\alpha$$

Podríamos tratar de reducir esta indeterminación haciendo Δp más pequeña, es decir usando un microscopio de menor apertura; pero la exactitud con que se puede localizar un objeto por medio de un microscopio está dada por la ecuación de Rayleigh, que da el poder de separación:

$$\Delta x = \frac{c}{\nu \text{sen}\alpha}$$

Donde Δx es la indeterminación en la coordenada x que define la posición del electrón. Así una pequeña apertura, mientras disminuye la indeterminación en el momentum del electrón, aumenta la indeterminación de su posición. En esta experiencia:

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{2h\nu}{c} \cdot \text{sen}\alpha \cdot \frac{c}{\nu \text{sen}\alpha} = 2h$$

En general, el producto $\Delta x \cdot \Delta p$ es del orden de magnitud de la constante de Planck, h . Una forma de expresar el principio de indeterminación de Heisenberg es:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h$$

A partir de las propiedades matemáticas de las ondas y del postulado de De Broglie, puede darse otra forma al principio de incertidumbre. Se va a considerar una onda senusoidal de frecuencia ω_0 la cual es confinada a un tiempo de vida de $2T$ segundos.

Esto es, dada:

$$f(t) = e^{i\omega_0 t} \quad , \quad \text{para } -T \leq t \leq T$$

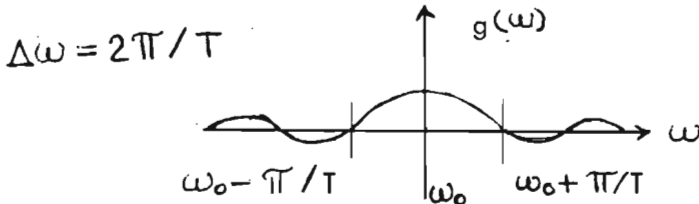
$$f(t) = 0 \quad , \quad \text{para } |t| > T$$

El proceso así confinado introducirá muchas frecuencias nuevas dadas por la transformación de Fourier.

$$g(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-T}^T e^{i(\omega_0 - \omega)t} dt$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \cdot T \cdot \frac{\text{sen}(\omega_0 - \omega) \cdot T}{(\omega_0 - \omega) T}$$

La función $g(\omega)$ es graficada en la siguiente figura, en donde se nota que el pico central tiene una anchura dada por:



Multiplicando por h y reemplazando T por el intervalo de tiempo (ΔT) se tiene:

$$h \cdot \Delta\omega = \frac{h \cdot 2\pi}{\Delta T}$$

Se sabe que:

$$\Delta\omega = 2\pi\Delta\nu \Rightarrow \Delta\omega/2\pi = \Delta\nu$$

y que:

$$\Delta E = h \Delta\nu \quad \Delta E = h/\Delta t \quad \Delta E \cdot \Delta t = h$$

Encontrando así el producto mínimo de incertidumbre para este tipo de paquete, y se puede establecer que el principio de in

certidumbre para medidas simultáneas de energía y tiempo es:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h$$

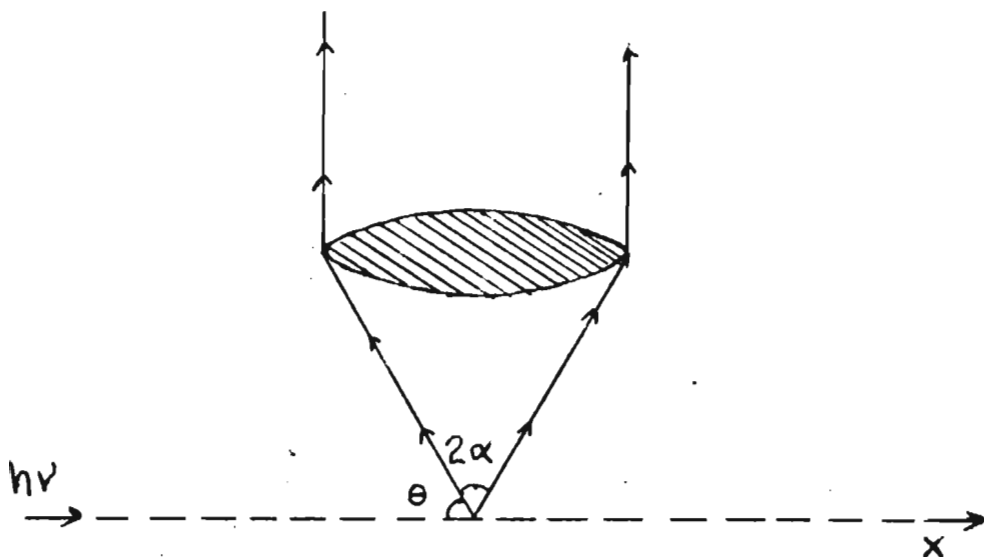


FIGURA 7 MICROSCOPIO DE RAYOS "γ"

ORBITALES ATOMICOS

Los orbitales correspondientes a cada una de las combinaciones posibles de los números cuánticos y su clasificación se hace de acuerdo con los valores de n y l asociados con ellos. Los orbitales con $l = 0$ son orbitales s ; $l = 1$ son orbitales p y para los que $l = 2$ son orbitales d . (Tabla 1). Pág. 92

En su estado normal, por ejemplo, el orbital del átomo de hidrógeno tiene forma esférica ya que las regiones de probabilidad constante son capas concéntricas. Una manera de representar la forma del orbital es dibujar una superficie en la cual la probabilidad de encontrar al electrón es constante; para el átomo de hidrógeno en su estado -

fundamental la superficie ψ^2 constante es una esfera. (Figura 8).-
Pág. 98.

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger para todos los orbitales de $l = 0$ (es decir orbitales s), dan una forma esférica. Así pues la probabilidad de hallar un electrón en un orbital s, depende solo de la distribución desde el núcleo. Esto no es así en los orbitales p, para los cuales las superficies de ψ^2 constante son dos lóbulos esferoidales con el núcleo localizado entre ellos. Cada orbital p tiene un eje de simetría que pasa a través del núcleo. Lo que corresponde al hecho de que cuando $l = 1$, m puede tomar cualquiera de tres valores, consecuentemente hay tres orbitales posibles; los cuales son idénticos - excepto en la dirección de sus ejes de simetría que como en un sistema cartesiano son mutuamente perpendiculares, por lo que se les designa - P_x , P_y y P_z . (Figura 8). Pág. 98.

Para un electrón $n=3$, l puede ser 0, 1 ó 2, es decir, se puede tener un electrón 3s, 3p ó 3d. Hay cinco orbitales d correspondiendo al hecho de que cuando $l = 2$, m puede asumir cinco valores. Las formas aproximadas de estos orbitales se muestran en la figura 8 Pág. 98. El carácter significativo es que dos de estos orbitales apuntan a lo largo de los ejes coordenados mientras que los ejes de simetría de los otros tres están en los planos coordenados pero apuntando entre los ejes cartesianos. La nomenclatura de los orbitales d deriva de las direcciones o planos en que los orbitales tienen su máxima densidad.

LA ECUACION DE ONDA Y LOS NUMEROS CUANTICOS PARA EL ATOMO DE HIDROGENO

Se ha llevado a efecto un estudio teórico completo del átomo de hidrógeno utilizando la ecuación de Schrödinger y los resultados coinciden con la información experimental. Este estudio además de ser una comprobación de la Mecánica Cuántica es importante porque a partir de él se puede estudiar y pronosticar el comportamiento del electrón en átomos y moléculas más complicados. Tanto la periodicidad de las propiedades atómicas como la naturaleza del enlace químico en base al comportamiento del electrón en el átomo de hidrógeno resultan simples.

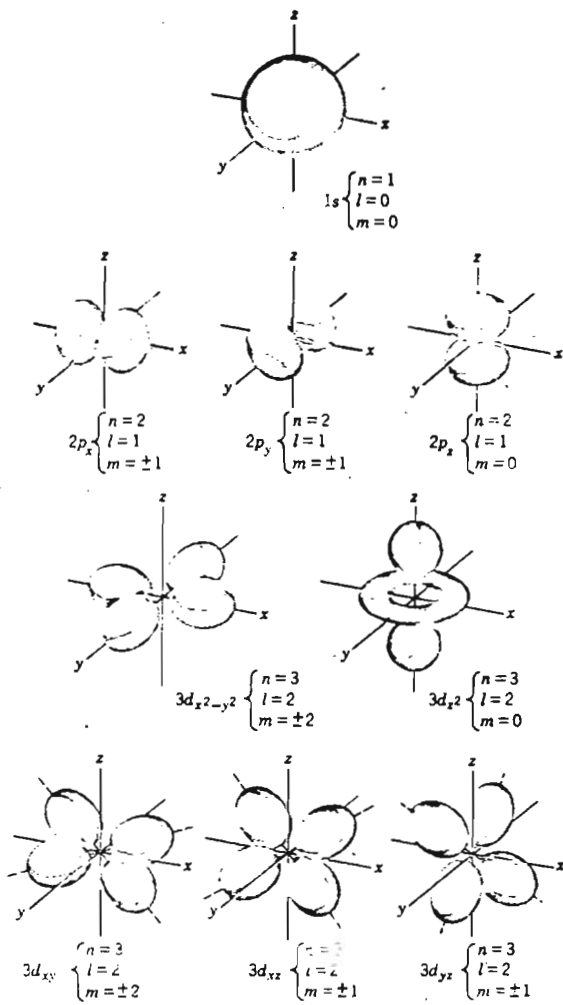


FIGURA 8 ORBITALES ATOMICOS.

Sólo existen ciertas combinaciones posibles de los números cuánticos, ya que el valor de n restringe los valores posibles de l , y el valor de l a su vez restringe los valores permitidos para m . Considerando el estado de energía más bajo o estado fundamental del átomo de hidrógeno, es decir, el único valor posible para l es 0; entonces el valor de m solo puede ser también cero; y s toma los valores de $-\frac{1}{2}$ y $+\frac{1}{2}$. En resumen se puede decir que existen dos maneras en las cuales el átomo de hidrógeno puede estar en su estado fundamental: a) $1, 0, 0, -\frac{1}{2}$ y b) $1, 0, 0, +\frac{1}{2}$. Cualquier otra combinación corresponde a un estado excitado del átomo de hidrógeno.

F I S I C A

LA ECUACION DE ONDA Y LOS NUMEROS CUANTICOS PARA EL ATOMO DE HIDROGENO

La ecuación de Schrödinger para el electrón en tres di mensiones, es:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad \dots (1)$$

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

Aquí la energía potencial V es la energía electrostática de una carga $-e$ a una distancia r de otra carga $+e$,

$$V = -\frac{e^2}{r} \quad (2)$$

puesto que V es una función de r más bien que de x, y, z , no podemos sustituir la ecuación (2) directamente en la (1). Hay dos posibilidades: expresar V en función de las coordenadas cartesianas x, y, z , reemplazando r por $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, o expresar la ecuación de Schrödinger en función de las coordenadas esféricas (r, θ, φ) . Debido a la simetría de la situación física, haciendo esto último, el problema se simplifica considerablemente.

$r =$ longitud del radio vector desde el origen O al punto $P(x, y, z) =$

$$= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$\theta =$ ángulo entre el radio vector y eje Z (+) ángulo cenital. =

$$= \cos^{-1} z / \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$\varphi =$ ángulo entre la proyección del radio vector en el plano XY y el eje X (+), medido en el sentido $x \rightarrow y$, ángulo azimutal. = $\tan^{-1} y/x$

La ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas - queda como:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

Sustituyendo la energía potencial V y multiplicando por $r^2 \sin^2 \theta$ -- obtenemos: --- (3)

$$\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r}) + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta}) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 m r^2 \sin^2 \theta}{h^2} (\frac{e^2}{r} + E) \psi = 0$$

Esta ecuación especifica totalmente el comportamiento del electrón; para ver cual es este comportamiento resolveremos la ecuación para ψ . Lo verdaderamente valioso de escribir la ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas para el átomo de hidrógeno, está en que en ésta puede ser fácilmente separada en tres ecuaciones independientes, cada una de ellas con una sola coordenada. Sea $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$ tiene la forma de un producto de tres funciones. - R(r) que depende solamente de r, $\Theta(\theta)$ de θ , y $\Phi(\varphi)$ de φ .

o sea: $\psi = R \Theta \Phi$ $\frac{\partial \psi}{\partial r} = \Theta \Phi \frac{\partial R}{\partial r} \dots (6)$ $\frac{\partial \psi}{\partial \theta} = R \Phi \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \dots (7)$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} = R \Phi \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \dots (8)$$

Por lo tanto, cuando se sustituye $R \Theta \Phi$, por ψ en la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno y se divide la ecuación total por $R \Theta \Phi$, se encuentra que: --- (9)

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial R}{\partial r}) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta}) + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 m r^2 \sin^2 \theta}{h^2} (\frac{e^2}{r} + E) = 0$$

El tercer término de esta ecuación es función del ángulo φ solamente, mientras que los otros son función de r y θ reajustándola se tiene:

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial R}{\partial r}) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta}) + \frac{8\pi^2 m r^2 \sin^2 \theta}{h^2} (\frac{e^2}{r} + E) = \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \dots (10)$$

Esta ecuación solamente puede ser correcta si los dos miembros de ella son iguales a la misma constante, ya que son funciones de variables diferentes. A esta constante es conveniente llamarla m_l^2 . La ecuación diferencial para la función Φ es, por tanto:

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = m_l^2 \quad (11)$$

Si se sustituye m_l^2 en el miembro derecho de la ecuación (10), se divide la ecuación resultante por $\sin^2 \theta$ y se reagrupan los términos, se tiene:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m_l r^2}{h^2} \left(\frac{e^2}{r} + E \right) = m_l^2 / \sin^2 \theta - \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) \quad (12)$$

Esta es otra vez una ecuación en la que aparecen variables diferentes a cada lado, requiriéndose que ambos sean iguales a la misma constante. A esta constante se le llamará $\ell(\ell+1)$. Las ecuaciones para las funciones Θ y R son:

$$\frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) = \ell(\ell+1) \dots (13)$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m_l r^2}{h^2} \left(\frac{e^2}{r} + E \right) = \ell(\ell+1) \dots (14)$$

Cada una de las ecuaciones (11), (13) y (14) son ecuaciones diferenciales ordinarias de una función con una sola variable. La ecuación (11) se resuelve fácilmente puesto que es una ecuación de la forma:

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + R f(x) = 0$$

Cuya solución general será: $f(x) = A e^{ikx}$

Por lo tanto la solución de la ecuación (11) es: $\Phi(\varphi) = A e^{i m_l \varphi}$ expresada como:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m_l^2 \Phi = 0$$

Donde A es la constante de integración. Una de las condiciones, establecidas previamente que debe cumplir una función de onda Ψ y por tanto, Φ que es una componente de la función completa Ψ es que tenga un único valor para cada punto del espacio. Se desprende

además, que φ y $\varphi + 2\pi$ se identifican en el mismo plano meridiano. Por tanto, o sea:

$$Ae^{im_l\varphi} = Ae^{im_l(\varphi + 2\pi)}$$

lo que solamente puede ser cuando m_l sea cero, un número entero positivo o negativo. La constante m_l es conocida como número cuántico magnético del átomo de hidrógeno.

La ecuación diferencial (13) tiene una solución más complicada. Viene dada por las funciones asociadas de "Legendre". Para nuestro propósito, lo más importante de estas funciones es que existen solamente cuando la constante l es un número entero igual o mayor que el valor absoluto de m_l . O sea $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. La constante l es el número cuántico orbital.

La solución de la ecuación (14) para la parte radial $R(r)$, es también complicada y viene dada por las funciones asociadas de "Laguerre". La ecuación (14) solo puede resolverse cuando E es positivo o tiene uno de los valores negativos E_n (significa que el electrón está unido al átomo) dado por:

$$E_n = \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}$$

donde n es un número entero. Precisamente la misma fórmula que obtuvo Bohr para los niveles de energía del átomo de hidrógeno.

Otra condición que debe cumplirse para resolver la ecuación (14) es que n , conocido como número cuántico principal, sea igual o mayor que $l+1$.

Por lo que se pueden tabular los tres números cuánticos; n, m y l , con sus valores permisibles como: $n = 1, 2, 3, \dots$:

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1); m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI. REGLA DE HUND.

La estructura electrónica de los elementos es la manera como están colocados los electrones en los diferentes niveles de

energía o en los diferentes orbitales. Existen tres principios que determinan como entran los electrones, es decir en que orden se ocupan estos niveles.

- a) Los electrones entrarán primero al orbital de menor energía.
- b) Principio de exclusión de Pauli que restringe el número de electrones en cada orbital. Establece que "ningún electrón en un átomo dado puede tener los cuatro números cuánticos iguales". Esto hace que el máximo de electrones en un orbital sea dos. Y en base a esto se puede calcular cuantos electrones hay en cada nivel.
- c) La regla de Hund de máxima multiplicidad se aplica cuando se debe decidir como llenar orbitales degenerados. Esta regla establece que "cuando los electrones entran a un nivel de valores fijos para n y l , los orbitales disponibles están ocupados individualmente, y hasta que todo orbital está ocupado individualmente no ocurre apareamiento".

F I S I C A

PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN DE PAULI. REGLA DE HUND.

Un sistema de partículas es estable cuando su energía total es un mínimo.

Para examinar la variación de energía de un electrón se usa una aproximación considerando al electrón como si existiera en medio de un campo de fuerzas constantes. Para un electrón dado, este campo es el campo eléctrico de la carga nuclear Ze , disminuido por el apantallamiento parcial de aquellos otros electrones que están más próximos al núcleo, los electrones de igual número cuántico principal están por término medio aproximadamente a la misma distancia del núcleo y se dice que interactúan virtualmente con el mismo campo eléctrico y tienen energías similares, o sea, ocupan el mismo nivel de energía. La energía de un electrón en un nivel dado depende también de su número cuántico orbital l . En un átomo complejo el grado en que la carga nuclear está apantallada varía con su distribución de densidad de probabilidad; cuando l es grande, la distribución tiene líneas de contorno aproximadamente circulares, su energía total es más baja (energía de enlace más

alta), si l es pequeño, las líneas son elípticas y es más probable que el electrón se encuentre cerca del núcleo (efecto pantalla mayor). Los electrones de igual valor para l , se dice que ocupan un subnivel. Todos los electrones de un subnivel tienen casi la misma energía ya que la variación de energía debida a diferente m y s es comparativamente menor.

El momento angular total de orbital y spin de los electrones en un subnivel completo es cero. Y la distribución efectiva de su carga es simétrica, los electrones en un nivel completo están todos estrechamente unidos ya que la carga positiva del núcleo es relativamente grande comparada con la carga negativa de los subniveles electrónicos interiores. Un átomo que contiene niveles completos no tiene momento dipolar, es decir, no atrae otros electrones y sus electrones no pueden separarse fácilmente y son químicamente pasivos, como los gases inertes cuya configuración es de niveles completos.

Otra manera de enunciar el principio de Pauli es la siguiente: "Una función de onda para un sistema de dos o más electrones debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de dos electrones". Suponemos un electrón en el estado cuántico A y otro en el estado B, puesto que las partículas son idénticas no habrá diferencia en la densidad de probabilidad ψ^2 del sistema; el intercambiarlas $\psi^2(1,2) = \psi^2(2,1)$ Pero si la función de onda cambia de signo se dice que es antisimétrica $[-\psi(1,2) = \psi(2,1)]$ y si no cambia se dice que es simétrica. $[\psi(1,2) = \psi(2,1)]$

Cuando más de una función de onda (estados diferentes de un sistema) corresponden a la misma energía se dice que es un nivel de energía degenerado.

La regla de Hund es una propiedad que se puede explicar sabiendo que el estado fundamental debe ser aquel en el cual la repulsión de los electrones sea lo más pequeña posible, y esto requiere una antisimetría máxima en la parte orbital de la función de onda. Como la función de onda total debe ser antisimétrica se concluye que, al estado fundamental corresponde la simetría de máxima multiplicidad de la función de onda del spin, lo cual ocurre cuando los spins de los electrones son lo más paralelos.

CONSTRUCCION DE ATOMOS HIDROGENOIDES

La incapacidad para hacer cálculos exactos para átomos multielectrónicos puede ser superada recurriendo a ciertas aproximaciones. Una aproximación simplemente convierte los cálculos en una serie de problemas de dos cuerpos suponiendo que para cualquier electrón en particular, los otros electrones presentes solo actúan para decrementar la atracción del núcleo al encubrirlo del electrón en cuestión (efecto pantalla). Este tipo de aproximación lo que hace es tratar cualquier átomo como un átomo de hidrógeno, o sea, se usa un modelo de un átomo que consta de un núcleo positivo de carga efectiva o regulada y solo un electrón. Tal clase de átomos hipotéticos se llaman átomos hidrogenoides.

Los niveles de energía calculados para estos átomos hidrogenoides están bastante de acuerdo con los de los átomos reales. A pesar de la incapacidad actual para hacer cálculos directos, el modelo de la mecánica ondulatoria y sus cálculos aproximados son muy usados para describir la estructura de los átomos y correlacionar esta estructura con las propiedades químicas de los átomos.

METALES Y NO METALES.

Se trata de establecer fundamentos para discutir en función de las estructuras electrónicas orbitales la estructura molecular y la capacidad de reacción, o sea, las propiedades químicas en función de la estructura atómica.

Se dice que un átomo tiene configuración estable cuando un nivel de energía está completo, es decir, corresponde a la configuración de gas noble. Un nivel de energía depende directamente del número cuántico principal n ; el número de electrones que contiene es debido a los orbitales o subniveles de que está compuesto. (l y m dependen de n). Las configuraciones estables son las que corresponden

a los gases nobles o inertes, pues estos al tener un nivel energético -- completo, es muy difícil que reaccionen para formar compuestos; entonces todos los elementos tienden por ganancia o pérdida de electrones a obtener este tipo de configuraciones.

Los metales tienden a perder los pocos electrones que tienen en los orbitales s y p exteriores para dejar así una órbita más estable, los no metales tienden al contrario a asociarse con electrones y así obtener una configuración estable. Los metales tienden a entregar electrones al combinarse con los no metales que los aceptan y así ambos quedan con estructuras más estables.

Ejemplo: Metal sodio 11 e Configuración $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$

No metal cloro 17e Configuración $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$

Al combinarse tienden a obtener las configuraciones.

sodio: $1s^2, 2s^2, 2p^6 Na^+$ cloro: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$
que son más estables.

METALES DE TRANSICION.

Todos los elementos de transición son metales por que los electrones en los orbitales s y p determinan las propiedades químicas de los átomos. Los metales de transición difieren de los metales únicamente en tener orbitales 3d, que aunque no estén completamente llenos no alterarán excesivamente sus propiedades metálicas.

RADIO ATOMICO, POTENCIAL DE IONIZACION

La variación periódica del tamaño de los átomos fué - observada primero por Meyer (1870). Dado que la nube electrónica de cualquier átomo no tiene (límite definido el tamaño del átomo no puede ser precisado de un modo simple y único; un valor aceptable es el pará-

metro σ (Leonard Jones), que representa la distancia de máximo acercamiento entre los núcleos de dos átomos gaseosos libres en donde $\sigma/2$ es el radio atómico. En general el radio aumenta al aumentar el número atómico, pero esto depende de la estructura electrónica. A medida que aumenta el número atómico en una familia dada, aumenta el número cuántico principal de los electrones de valencia y en consecuencia estos electrones quedan cada vez más alejados del núcleo pero esto no se sigue, por que al aumentar la carga nuclear aumenta la atracción del núcleo y disminuye el radio. Ejemplo de esto son los lantánidos.

Los diferentes potenciales de ionización se deben a la configuración electrónica, es decir, están directamente relacionados con los radios atómicos efectivos.

El potencial de ionización es la energía que debe ser suministrada para remover el electrón más exterior de un átomo gaseoso. El primer potencial de ionización puede ser representado así: $A-e \rightarrow A^{+1}$; el segundo: $A^{+1}-e \rightarrow A^{+2}$; etc. Los valores del primero, segundo, etc., potenciales de ionización son cada vez más grandes. esto es porque la carga nuclear efectiva actuando no varía, entonces la fuerza coulombica entre los electrones restantes y el núcleo aumenta. - El primer potencial de ionización decrece al aumentar el número atómico; aunque esto depende de la configuración electrónica. Se debe hacer notar que los orbitales llenos tienen más estabilidad, o sea, que el primer potencial de ionización en este caso es mayor.

F I S I C A

RADIO ATOMICO. POTENCIAL DE IONIZACION

La interacción electrostática entre dos partículas cargadas (en reposo o moviéndose a una velocidad muy pequeña) es proporcional a sus cargas e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre ellas y su dirección es según la recta que las une: $F = \frac{K_e q_1 q_2}{r^2}$ donde K_e es una constante a determinar según la elección de unidades y el medio entre las cargas.

Aunque rigurosamente los electrones no se pueden

considerar como cargas puntuales estáticas, se puede tomar como un - primer modelo para una visión más clara, la interacción eléctrica entre núcleo y electrón. Tomando en cuenta que en el caso de átomos con - un número atómico grande habrá otros efectos a considerar.

Primer caso.- Aumento del número atómico (aumento de carga) y radio constante (distancia entre núcleo y electrón, para un mismo nivel energético). En este caso la fuerza electrostática aumenta y eso hace que el radio atómico disminuya.

Segundo caso.- Aumenta el número atómico y el radio, o sea el electrón entra en un nivel energético superior. La fuerza eléctrica entonces, se considera para una medida experimental, que no varía, pero el radio atómico aumenta, puesto que el electrón que entró está más alejado del núcleo.

Para el potencial de ionización tenemos los dos casos anteriores, así que la energía que se necesita para desprender el electrón de una capa superior va a ser igual al trabajo efectuado contra la fuerza electrostática.

AFINIDAD ELECTRONICA. PROPIEDADES MAGNETICAS

Las sustancias se pueden clasificar de acuerdo al modo como actúan en un campo magnético. Las sustancias diamagnéticas son repelidas por un campo magnético, pues tienen sus electrones apareados. Una sustancia que tiene uno o más electrones desapareados se dice que es paramagnética. Para determinar el número de electrones desapareados (n), se necesita medir la fuerza magnética que causa una sustancia debido al desapareamiento de sus electrones en un campo magnético de intensidad conocida. La susceptibilidad magnética, o sea, la fuerza - causada, es medida en términos de momento magnético. Esta fórmula puede ayudar además a determinar la configuración electrónica.

La afinidad electrónica es la cantidad de energía que se requiere para separar a un electrón de un ión gaseoso negativo, ejemplo: $\text{Cl}^{-}(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}(\text{g}) + e^{-}$. Como implica su nombre, la energía

necesaria para efectuar esta separación del electrón, es una medida de la afinidad o atracción del átomo por su electrón adicional. La afinidad del electrón positiva, significa que se requiere energía para separar al electrón del ión; y afinidad electrónica negativa, significa que el ión aislado es inestable. La afinidad electrónica es el cambio de energía que existe al adicionar un electrón a un átomo neutro gaseoso. $\text{Átomo} + \text{neutrón} \rightarrow \text{ión mononegativo} + \text{energía (afinidad electrónica)}$. Si se libera energía la afinidad electrónica es positiva y aumenta al aumentar la disposición del átomo debida a su configuración a aceptar -- electrones.

En los halógenos hay una vacante en los orbitales p de valencia, eso hace que la afinidad electrónica sea mayor; la gran carga nuclear liga fuertemente a los electrones p.

F I S I C A

AFINIDAD ELECTRONICA. PROPIEDADES MAGNETICAS

La base física es la misma explicada en la Pág. de Física.

El electrón cuando se mueve alrededor de su órbita produce un campo magnético exactamente igual al de la corriente eléctrica sobre un alambre en espiral; y al girar sobre si mismo se comporta como un pequeño imán, por lo tanto, habrá una interacción entre los dos campos magnéticos. El campo producido por el spin, reforzará al campo creado por el electrón al girar en su órbita o se opondrá a él según que la dirección del spin sea el de las agujas del reloj o al contrario.

Dado el momento dipolar magnético creado por el electrón depende del número de electrones desapareados por la relación $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ podemos ver que cuando los electrones están apareados el momento dipolar es cero, es decir, mientras un electrón tiene spin $+\frac{1}{2}$ el otro tiene $-\frac{1}{2}$ y sus momentos magnéticos asociados se cancelan quedando solo el momento dipolar magnético creado por el giro de los elecu

trones alrededor del núcleo.

UNION IONICA. UNION COVALENTE. OCTETO DE LEWIS

Experimentalmente los compuestos químicos se dividen en: a) los que conducen electricidad en solución o en estado líquido (compuesto iónico) y b) los que no lo hacen (compuesto no iónicos). Esta diferencia se explica por el modo como se comportan los electrones de valencia más externos cuando el átomo reacciona para formar un enlace químico.

En el caso de los compuestos iónicos, el enlace se forma mediante la transferencia completa de un electrón externo del átomo con mayor tendencia a perder electrones a otro átomo que muestre mayor afinidad para el electrón. Los iones de cargas opuestas que así se forman, se mantienen unidos en un compuesto por fuerzas coulombicas. Por esta razón a este tipo de enlace se le denomina enlace electrostático o electrovalente. Generalmente los compuestos iónicos se forman solo entre elementos metálicos muy activos y no metales también muy activos. Dos requisitos son que la energía de ionización para formar el catión y la afinidad electrónica para formar el anión debe ser energéticamente favorable, o sea, un elemento debe poder perder uno o dos electrones (raramente tres) sin necesidad de energía y el otro debe aceptar estos electrones en las mismas condiciones.

Los compuestos no iónicos se forman cuando los átomos que participan en la formación del enlace comparten sus electrones de valencia sin que pertenezcan de manera exclusiva a ninguno de ellos. Los electrones quedan restringidos a la región que está entre los núcleos de los dos átomos. El hecho de compartir los electrones lleva a una configuración de gas raro.

Otro tipo de enlace covalente es cuando los dos electrones que participan en el enlace los da uno de los dos átomos y se llama enlace coordinado. El resultado de este tipo de enlace es una distribución desigual de la carga electrónica en el enlace; y se dice que existen cargas formales en la molécula. La suma de las cargas formales

en una molécula neutra es cero, y en un ión poliatómico es igual a la carga iónica.

F I S I C A

UNION IONICA. UNION COVALENTE

El enlace iónico o electrovalente es una unión que se mantiene mediante fuerzas coulómbicas, esto sucede por que la electricidad de los cuerpos (en este caso los átomos), se electrizan de dos maneras, que corresponden a cargas positivas o negativas. La carga eléctrica neta de un cuerpo es la suma algebraica de sus cargas positivas y negativas, por lo que, en el enlace iónico uno de los átomos al ceder un electrón ha perdido una carga negativa y su carga neta es positiva, y el átomo que captura el electrón cedido, ha ganado una carga negativa más, siendo su carga neta negativa. Es de esta manera como la unión se mantiene por fuerzas coulómbicas.

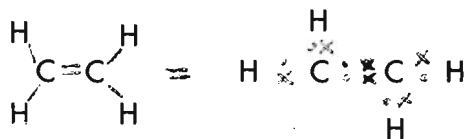
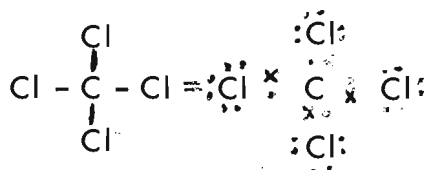
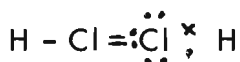
En el enlace covalente los átomos están tendiendo a tener la configuración más estable (la de gas raro), por lo que comparten en lugar de ceder o aceptar, los electrones de la capa exterior.

REGLA DEL OCTETO.

Establece que en la formación de enlaces químicos los átomos ganan pierden o comparten electrones pero la capa de valencia debe contener un total ocho electrones. Esta regla se basa en que la estabilidad de los gases raros es debida a que la estructura de la última capa es de ocho electrones. Esto funciona salvo en raras excepciones para los dos primeros periodos, después de estos periodos el nivel cuántico puede albergar más de ocho electrones debido al uso de los orbitales d.

La representación del modo como los electrones de valencia están distribuidos se hace por medio de las fórmulas de Lewis.

Ejemplos:



TEORIA DEL ORBITAL MOLECULAR

La teoría del orbital molecular empieza por considerar un sistema en el que los núcleos están en su posición de equilibrio en la molécula estable; esta estructura posee orbitales moleculares — cuantizados de diversos niveles energéticos que rodean ambos núcleos, dichos orbitales se forman cuando los átomos que van a unirse se juntan de tal manera que los orbitales atómicos individuales se confunden para formar orbitales moleculares. El total de electrones en el orbital molecular es igual a la suma de electrones originalmente presentes en los átomos y se van colocando uno por uno en los orbitales moleculares para obtener la configuración electrónica de la molécula. Se llena primero el orbital molecular de energía más baja y el número de electrones en cada orbital se restringe, por el principio de exclusión de Pauli, a dos electrones con spin opuestos. Los orbitales degenerados se llenan uno por uno con electrones de spin paralelo.

Los orbitales s , p y d de los átomos aislados, que corresponden respectivamente, al número cuántico de momento angular l de 0, 1, 2 se sustituyen por orbitales moleculares σ , π , δ ; estos orbitales corresponden a la componente del momento angular alrededor del eje internuclear dada en unidades de $\lambda h/2\pi$, en donde $\lambda = 0, 1, 2$ respectivamente. Cuando $\lambda = 0$ es una distribución de carga simétrica dispuesta alrededor del enlace molecular. El enlace que se forma con la utilización de estos orbitales σ es entonces simétrico alrededor del eje internuclear. Cuando $\lambda = 1$, se obtiene un orbital π , compuesto de dos regiones de densidad electrónica arriba y abajo

jo de un plano nodal donde la probabilidad de encontrar al electrón - es cero. El plano nodal estará a lo largo del eje internuclear (Figura 9). Pag. 114.

F I S I C A

TEORIA DEL ORBITAL MOLECULAR

Una manera intuitiva de ver como nació la idea de la teoría del orbital molecular, consiste en hacer una comparación entre el átomo de Helio y la molécula de Hidrógeno, aunque sin olvidar que hay una dificultad conceptual al hacerlo. Recuérdese que la Teoría del Orbital Molecular es muy compleja, por lo que la manera de introducirlo a los alumnos es mediante un modelo del OM únicamente cualitativo.

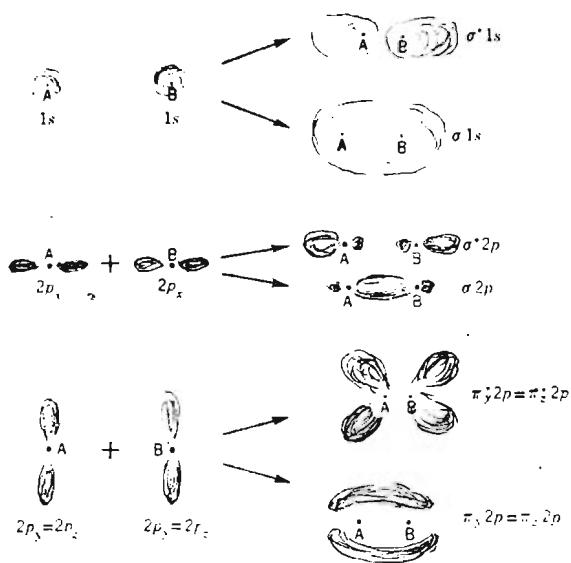
El átomo de Helio tiene dos cargas positivas concentradas, no se consideran los neutrones puesto que no tienen carga eléctrica, y alrededor de ellas dos electrones (cargas eléctricas negativas). Para el caso de la molécula de hidrógeno se pueden considerar dos cargas positivas, pero que no están juntas y dos electrones. La representación es la siguiente:



Entonces se puede considerar que el orbital atómico de Helio es análogo a lo que llamamos orbital molecular de H₂.

Consideremos en forma general a una molécula diatómica con dos átomos idénticos (como en el caso de la molécula H₂) representando la molécula como A-B, esto es para distinguir los dos núcleos. Consideremos la ecuación de Schrödinger o más bien, la función de onda ψ_A que describe el electrón influido solamente por el núcleo A de la misma manera, otra función de onda ψ_B que describirá el comportamiento del electrón cuando está próximo al núcleo B. Estos son casos extremos, pues en general el electrón estará bajo la influencia de los dos núcleos A y B. Suponemos que una aproximación adecuada o "proyecto" de orbital molecular es una combinación lineal

COVALENT BOND



Illustrations of the electron charge density of the molecular orbitals formed from the combination of atomic orbitals.

FIGURA No. 9

de orbitales atómicos (el método CLOA) ψ_A y ψ_B es decir:

$$\Psi = N \{ C_A \psi_A + C_B \psi_B \}$$

donde N es una constante de normalización, elegida de tal forma que $\int \Psi^2 dv$ extendida en todo el espacio sea igual a la unidad y C_A y C_B son coeficientes numéricos.

Los orbitales moleculares se pueden obtener por varios métodos, pero nosotros trataremos únicamente el conocido como --- CLOA (combinación lineal de orbitales atómicos). El paso siguiente es encontrar los valores de C_A y C_B que conduzcan a la función más satisfactoria, es decir aquella que más se aproxima al verdadero orbital molecular, lo cual se puede realizar usando la técnica llamada "método de variación". Podemos escribir un gran número de funciones de onda aproximadas Ψ , dando diferentes valores de C_A y C_B , asociada con cada una de estas funciones estará la correspondiente energía E_1, E_2, \dots, E_n . Cualquier combinación lineal de ψ_A y ψ_B separadamente, y el Método de variación establece que la aproximación más cercana a la verdadera función de onda será la combinación que dé la menos energía. Cuando se aplica esto a la molécula A-B quiere decir que E debe presentar un mínimo con respecto a C_A y C_B , o sea, que, en términos matemáticos tendremos dos ecuaciones lineales:

$$\frac{\partial E}{\partial C_A} = 0 \qquad \frac{\partial E}{\partial C_B} = 0$$

las cuales se pueden resolver para dar E y la relación C_A/C_B . La ecuación de la que se puede despejar E tiene dos soluciones, una para $C_A = C_B$ y la otra para $C_A = -C_B$ y, por tanto, hay dos combinaciones lineales:

$$\Psi^+ = N C_A \{ \psi_A + \psi_B \} \qquad \Psi^- = N C_A \{ \psi_A - \psi_B \}$$

ORBITALES MOLECULARES DE UNION Y ANTIUNION.

Igual que se define un orbital atómico se puede decir que un orbital molecular es un región del espacio cuya forma se expresa por una función matemática exacta, cubre todos los núcleos de la molécula, y en esta región el electrón tiene una probabilidad específica de ser localizado. La diferencia con el orbital atómico es que el molecular incluye varios núcleos en lugar de nada más uno.

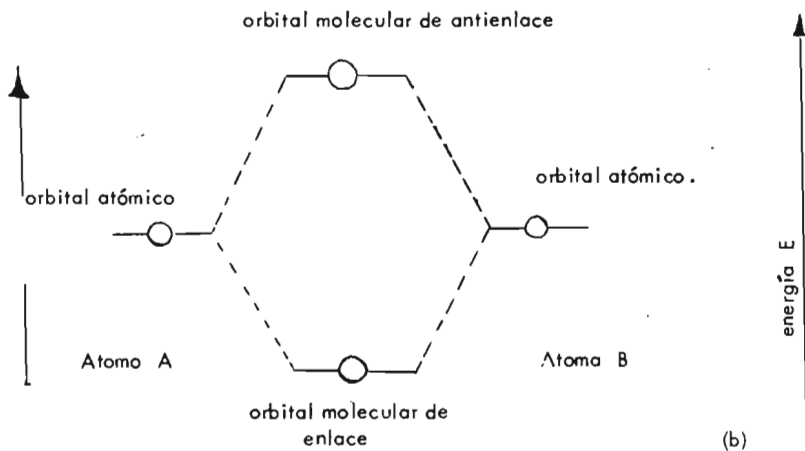
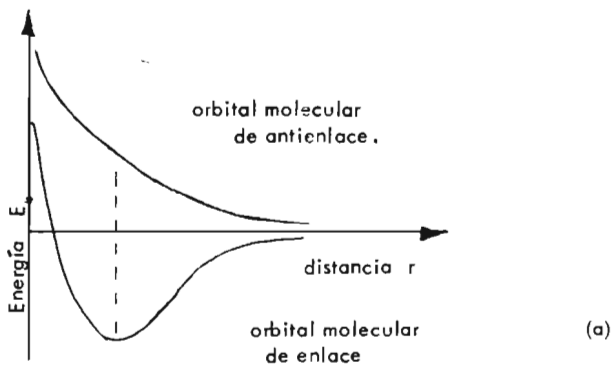
Los orbitales moleculares que tienen gran densidad -- de carga electrónica entre dos nucleos su energía del sistema es menor que cuando los átomos están aislados, haciendo que se propicie un enlace, llamados orbitales moleculares. Mientras los que tienen una pequeña o nula probabilidad para que el electrón esté entre dos núcleos oponiéndose a cualquier tendencia de unión, pues aumentaría la energía del sistema, se llaman orbitales moleculares de antienlace. (Gráfica 5). Pág. 117.

F I S I C A

ORBITALES MOLECULARES DE UNION Y DE ANTIUNION.

La función $\Psi_+ = N C_A \{ \Psi_A + \Psi_B \}$ se llama orbital molecular "enlazante" o de "unión" puesto que un examen detallado de la expresión de la energía asociada con la función Ψ indica que solamente se produce la combinación efectiva de las funciones Ψ_A y Ψ_B si: a) representan estados de energía semejantes, b) se superponen en considerable extensión y c) si tienen la misma simetría con respecto al eje molecular A-B.

GRAFICA 5. Relaciones energéticas entre los orbitales moleculares de enlace y antienlace.
 a) Energías de ambos orbitales en función de la distancia internuclear. b) -- Energías relativas de los orbitales de enlace y antienlace en la separación internuclear de equilibrio.



En el centro de la figura es tán representados los orbitales moleculares.

La función Ψ^+ se escribe corrientemente en la teoría del orbital molecular como Ψ_g . El subíndice g se usa por la palabra en alemán gerade (apareado) y se refiere a las importantes propiedades de simetría de las funciones de onda. Un orbital se dice que es simétrico (gerade) con respecto al eje internuclear cuando la función de onda no cambia si se reemplazan x, y, z del electrón por $-x, -y, -z$.

La función de onda $\Psi^- = N C_A \{ \Psi_A - \Psi_B \}$ se llama orbital molecular "antienlazante" o de "antiunión", ya que no es simétrica sino antisimétrica por lo que se denomina Ψ_u por la palabra en alemán "ungerade" (no apareado) y además representa un estado de mayor energía, en el que los electrones han sido desplazados de la región internuclear y además se reemplazan x, y, z del electrón por $-x, -y, -z$ cambia (antisimétrica).

MOLECULAS DIATOMICAS HOMO Y HETERONUCLEARES.

Los orbitales moleculares de moléculas diatómicas homonucleares se designan como sigue:

- σ 1s, σ^*_{1s} formados de orbitales atómicos 1s.
- σ 2s, σ^*_{2s} formados de orbitales atómicos 2s.
- σ 2p, σ^*_{2p} formados de orbitales atómicos 2p.

π_y 2p, π^*_{y} 2p, y π_{z2p} , π^*_{z} 2p formados de orbitales atómicos $2p_y$ y $2p_z$ respectivamente. Se discutirán a continuación de moléculas diatómicas homonucleares.

H_2^+ El electrón del ión molécula de hidrógeno está en el orbital molecular de enlace σ 1s, siendo su estructura $H_2^+ - [(\sigma 1s)]$

H_2 La molécula contiene un electrón más que el ión molécula de hidrógeno y en el estado fundamental este electrón adicional se encuentra también en el orbital σ 1s, dando la configuración $H_2 [(\sigma 1s)]^2$. La molécula tiene dos electrones enlazantes en el orbital molecular de enlace de

menor contenido de energía, y por eso el enlace de dos electrones del H_2 es mucho más fuerte que el enlace de H_2

He_2 +

Esta molécula se ha descubierto espectroscópicamente, su configuración es $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)$; tiene un electrón más que el anterior en un orbital de antienlace por lo que se reduce la fuerza de enlace, este efecto "relajante" es mayor que la fuerza de un electrón de enlace por lo tanto enlace en He_2 es más débil - que el de un solo electrón.

He_2

Esta molécula no existe en condiciones normales; su configuración sería $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$, donde la fuerza del enlace estaría compensada por la fuerza en $\bar{\sigma}$ antienlace. El que no exista esta molécula confirma el principio general de que la superposición de orbitales antienlazantes y enlazantes completos no conduce a ningún enlace, e incluso da lugar a pequeñas repulsiones.

Li_2

$2Li(1s^2 2s) \rightarrow Li_2 [KK(\sigma 2s)^2]$. Aquí KK indica que la estructura de la capa K ($n=1$), $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$ está cerrada. El enlace entre los dos átomos de litio se forma por apareamiento de los electrones 2s del litio en el orbital molecular $\sigma 2s$; los electrones de la capa K no toman parte en el enlace y permanecen con carácter esencialmente atómico. Se supone generalmente que los electrones de las capas internas no son de enlace, aunque en los tratamientos más refinados hay que tomar en consideración los electrones que interactúan en las capas internas.

N_2

$2N(1s^2 2s^2 2p^3) \rightarrow N_2 KK(\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi_y 2p = \pi_z 2p)^4$

Aquí tampoco forman parte del enlace los electrones de la capa K y se tienen entonces dos electrones 2s y tres 2p de cada átomo de nitrógeno que pueden formar parte de los orbitales moleculares disponibles. Estos seis electrones de enlace producen un triple enlace $N \equiv N$, siendo uno tipo σ y dos tipo π . Este triple enlace es simétrico con respecto al eje N-N, y

O₂

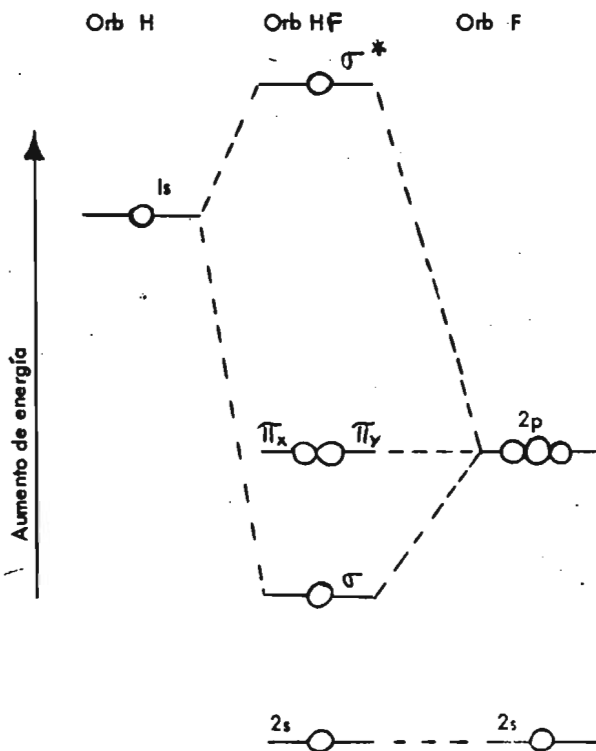
la nube de carga electrónica forma un cilindro alrededor del enlace. La molécula de P₂ tiene una configuración análoga pero con las capas K y L completas. 20(1s²2s²2p⁴) → O₂ [KK (σ 2s)²(σ* 2s)²(σ 2p)²(π y 2p = π_z 2p)⁴(π* y 2p = π*_z 2p)². La molécula de oxígeno contiene dos electrones más que la de nitrógeno, y éstos entran en los orbitales antienlazantes π* y 2p = π*_z 2p, de tal manera que el triple enlace formado a partir de (σ 2p)² y (π y 2p = π_z 2p)⁴ se reduce a un doble enlace efectivo por el carácter antienlazante de (π* y 2p = π*_z 2p)². Sin embargo, puesto que hay dos orbitales moleculares antienlazantes, por la regla de que los electrones entran, si es posible, en orbitales separados con spin paralelo, entrará un electrón en cada uno de estos dando una molécula paramagnética con dos electrones desapareados. Esta explicación del paramagnetismo de la molécula de oxígeno y una explicación análoga del paramagnetismo de S₂ fue uno de los primeros éxitos de la teoría del orbital molecular.

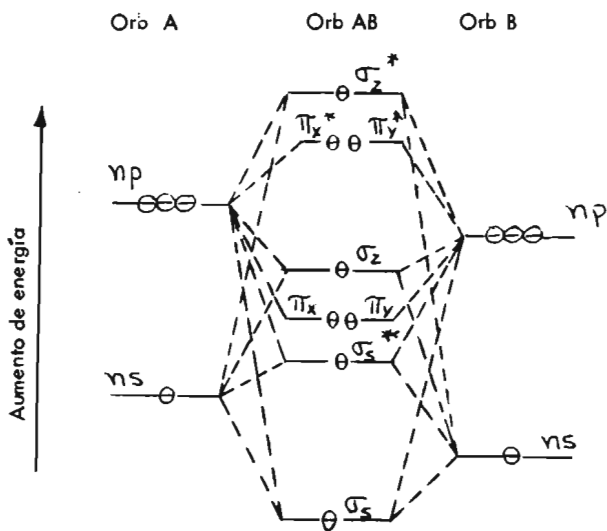
En las moléculas diatómicas homonucleares la distribución de carga en cualquier instante no se considera simétrica alrededor de los dos núcleos.

MOLECULAS DIATOMICAS HETERONUCLEARES.

Las moléculas diatómicas heteronucleares constan de dos átomos diferentes entonces los orbitales moleculares se forman al combinarse orbitales atómicos diferentes. (Gráficas 6 y 7), Págs. 121 y 122 teniendo cuidado en la selección de los orbitales atómicos que se combinan en forma efectiva. La teoría cuántica impone el cumplimiento de tres condiciones para la combinación efectiva de los orbitales atómicos: --- 1) que los orbitales atómicos tengan energías semejantes, 2) las nubes de carga se superpongan tanto como sea posible, y 3) tengan las mismas propiedades de simetría con respecto al eje internuclear. La interpretación de estos principios a moléculas diatómicas heteronucleares puede ---

GRAFICA 6.- Energías relativas de los orbitales moleculares de la molécula HF.





GRAFICA 7.- Energías orbitales relativas en una molécula general AB, donde B es más electronegativo que A.

Interpretarse mejor considerando unos cuantos ejemplos sencillos.

HF y los otros hidrógeno.

Las configuraciones electrónicas de los átomos de hidrógeno y fluor son: H (1s), F (1s²2s²2p⁵). Ahora bien, el orbital molecular que describe el enlace H-F debe estar formado de una combinación lineal del orbital atómico H (1s) con uno de los orbitales atómicos del F₂. Sin embargo, las pruebas espectroscópicas muestran que las energías de los electrones 1s² y 2s² de fluor son demasiado bajas para que puedan contribuir apreciablemente al enlace; esta es simplemente otra forma de decir que los electrones muy profundos no toman parte en el enlace, pues permanecen esencialmente en orbitales atómicos. Los electrones 2p son los únicos de energía apropiada; si tomamos el eje H-F como eje X, puede demostrarse que solamente los orbitales 2p_x dan enlaces efectivos. Así, el enlace entre los átomos de fluor e hidrógeno se forma casi completamente con los electrones H(1s) y F(2p_x), y los otros electrones de fluor permanecen en orbitales atómicos. Se puede escribir la configuración del HF como:



en donde el orbital enlazante $\sigma 2p$ es el único orbital molecular. Esta estructura recuerda la del átomo de neón (1s²2s²2p⁶), en la que todos los orbitales son atómicos. Los otros halógenos de hidrógeno tienen estructuras análogas con enlaces sencillos, siendo los orbitales atómicos 3p_x, 4p_z y 5p_x los que se usan, respectivamente, por el cloro, bromo y yodo.

Moléculas tales como el NO y CO

En las moléculas diatómicas heteronucleares resulta una distribución de carga eléctrica no uniforme y esto se debe al compartimiento desigual de los electrones por los dos átomos involucrados en el enlace. Cuando hay separación de carga en una molécula, entonces ésta posee un momento dipolo eléctrico permanente.

En general la presencia de un momento dipolo permanente indica una distribución desigual alrededor de uno o más enlaces-

en la molécula y se dice que la molécula es polar. Existen grandes - diferencias físicas y químicas entre moléculas polares y no polares por la presencia del momento dipolo en el enlace.

F I S I C A .

MOLECULAS DIATOMICAS HETERONUCLEARES.

Cuando en una molécula se produce una separación de - cargas, como es el caso del enlace en moléculas heteronucleares, posee un momento dipolar eléctrico, μ , se define como el producto - de la carga electrónica q y la distancia d que separa a las cargas - -

$$\mu = qd.$$

Las unidades del momento dipolar se pueden obtener de la ecuación puesto q es del orden de una carga electrónica fundamental, 4.8×10^{-10} es u y como la distancia de enlace d es del orden de - - $1 \text{ \AA} (10^{-8} \text{ cm})$ $|\mu|$ es del orden de 10^{-8} esu-cm, se denomina un - - - "Debye" y se simboliza D. (Sistema Gaussiano). En el sistema MKSC absoluto sería Coul-m.

La comparación del momento dipolar calculado con base en la separación completa de la carga, con el que se observa experi-- mentalmente, permite una determinación de la cantidad del carácter - iónico de un enlace covalente, o sea $\frac{|\mu| \text{ (observado)}}{|\mu| \text{ (iónico)}} \times 100$

TEORIA ENLACE VALENCIA.

Es una teoría esencialmente dinámica. Inicialmente se consideran los átomos que van a formar la molécula aislados a gran distancia uno de otro, luego se van acercando uno al otro y gradualmente interactúan como cuerpos cargados hasta llegar a estar suficientemente

cerca para que los electrones se apareen. Con el decremento de la distancia internuclear esta interacción conduce a una situación de menor energía que la que tenía cada átomo aislado. Lo que se tiene que analizar es por que al aparearse los electrones se obtiene un sistema de menor energía; en este análisis se usa como modelo la molécula de hidrógeno.

Los dos átomos de hidrógeno (núcleos A y B, electrones y 1 y 2 respectivamente) se consideran esencialmente separados por una gran distancia, tal que, efectivamente no están interactuando. Se empiezan a aproximar mutuamente, entonces las interacciones que se presentan son: repulsión entre los electrones 1 y 2, repulsión entre los núcleos A y B, atracción entre el núcleo A y ambos electrones 1 y 2, y atracción del núcleo B a ambos electrones 1 y 2. Estos efectos se pueden expresar en la siguiente ecuación:

$$E = -E_{A-1} - E_{B-2} - E_{A-2} - E_{B-1} - E_{1-2} - E_{A-B}$$

donde E_{A-1} es la energía de atracción entre el núcleo A y el electrón 1. Se usa signo negativo para las energías de atracción y positivo para los términos de repulsión. El modo como actúan estos términos es bastante obvio, los primeros dos son términos de atracción pero no sirven para mantener los dos átomos unidos, porque estas dos atracciones están presente aún cuando los átomos estén separados, por lo cual no representan ganancia de energía para la situación molecular. El segundo par de términos son también de atracción y son influencias estabilizantes que ayudan a mantener los átomos juntos en la molécula, es interesante observar que ahora los dos electrones son atraídos por los dos núcleos. Y los dos últimos términos que hacen que los átomos estén separados en lugar de formar la molécula.

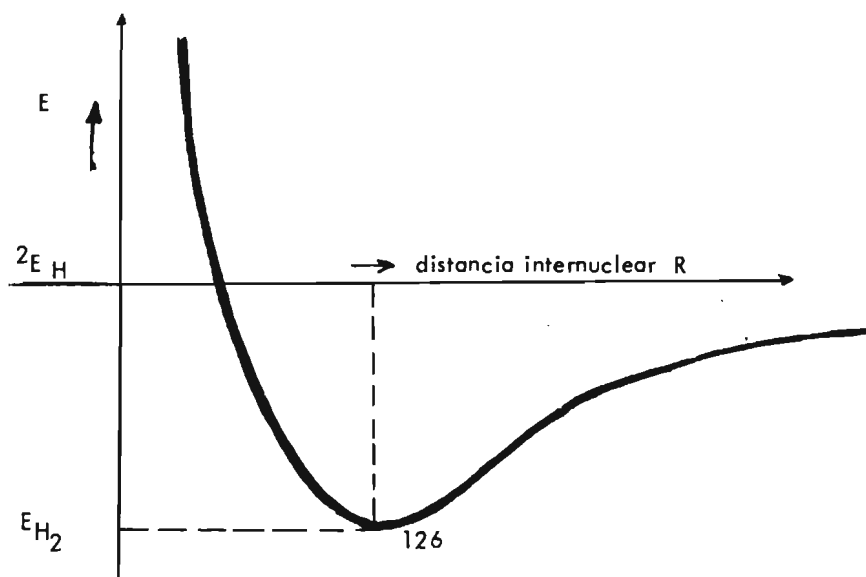
Estos términos no son sólo los que contribuyen a la energía molecular total del sistema; falta la energía cinética de los electrones, pero para esta aproximación no se va a tomar en cuenta pues no afecta considerablemente al razonamiento. Entonces la estabilidad de la molécula dependerá de la relación de magnitud de la energía.

Al acercarse los átomos, los cuatro últimos términos de la ecuación tienden a incrementarse con una rapidez diferente.- El estado más estable del sistema es el de menor energía; entonces si la energía que se obtiene al acercarse los átomos es menor que la tenían cada átomo por separado, el sistema tiene más estabilidad y se formará la molécula. En la figura 10, se muestra el cambio de energía del sistema cuando la distancia internuclear R decrece. La energía correspondiente a los átomos separados; al aproximarlos la energía del sistema es menor que cero lo que significa que las fuerzas de atracción entre los átomos son mayores que las repulsivas y se estabiliza el sistema a una cierta distancia entre los átomos que es donde se forma la molécula. En resumen, los átomos permanecen unidos en la molécula debido a fuerzas de tipo electrostático.

La manera de representar esta aproximación es superponiendo los orbitales atómicos; el grado de superposición da la fuerza del enlace, a mayor superposición mayor es la fuerza del enlace.

La ampliación de esta teoría hecha por Pauling y Slater, supone que: 1) El enlace más fuerte estará formado entre los orbitales de dos átomos que se superpongan un máximo y 2) La dirección del enlace formado estará en la dirección en la que los orbitales estén centrados. De aquí que se pueda predecir la fuerza del enlace y su dirección.

FIGURA 10 CURVA DE ENERGIA PARA LA MOLECULA H_2



FISICA.

TEORIA DE UNION VALENCIA.

+ La ecuación de Schrödinger para el ión molecular de hidrógeno H_2^+ es

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r_a} + \frac{e^2}{r_b} - \frac{e^2}{R} \right) \Psi = 0$$

Esta ecuación difiere de la dada para el átomo de hidrógeno en que la expresión de la energía potencial V contiene ahora tres términos, $-e^2/r_a$ y $-e^2/r_b$, debidos a la atracción que ejerce el electrón sobre los núcleos A y B, y e^2/R , debido a la repulsión internuclear.

Consideremos la función Ψ_I la que describe la estructura hipotética $H_A H_B^+$ y Ψ_{II} a la estructura cuando el electrón está asociado completamente con el núcleo B, o sea, $H_A H_B^+$. (estados iguales de energía). De modo que la función de onda aproximada que describe la molécula será:

$$\Psi = C_1 \Psi_I + C_2 \Psi_{II}$$

Como tiene la misma energía Ψ_I y Ψ_{II}

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_I + \Psi_{II} \} \quad \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_I - \Psi_{II} \}$$

$1/\sqrt{2}$ es un valor aproximado de la constante de normalización. Ahora bien, la densidad de la nube de carga es proporcional a Ψ^2 por tanto

$$\Psi_+^2 = \frac{1}{2} \{ \Psi_I^2 + \Psi_{II}^2 + 2 \Psi_I \cdot \Psi_{II} \}$$

$$\Psi_-^2 = \frac{1}{2} \{ \Psi_I^2 + \Psi_{II}^2 - 2\Psi_I \Psi_{II} \}$$

La función Ψ^+ describe un estado en el cual la densidad de carga es mayor que la suma de las densidades de carga separadas, $1/2 \{ \Psi_I^2 + \Psi_{II}^2 \}$ siendo la diferencia $\Psi_I \Psi_{II}$. La función Ψ^+ evidentemente está asociada con el estado estable o "fundamental" del ión molécula H_2^+ .

En el tratamiento del orbital molecular la función de onda para un electrón de enlace en una molécula está dada por la suma de los orbitales atómicos, así,

$$\Psi_I = \Psi_{A(1)} + \Psi_{B(1)} \quad \Psi_{II} = \Psi_{A(2)} + \Psi_{B(2)}$$

Por tanto la función de onda molecular es:

$$\Psi^+ = \Psi_I \Psi_{II} = (\Psi_{A(1)} + \Psi_{B(1)}) (\Psi_{A(2)} + \Psi_{B(2)}) = \Psi_{A(1)} \Psi_{A(2)} + \dots + \dots \quad \text{---(I)}$$

En el método de enlace valencia Ψ_I se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \Psi_I &= \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} \\ \Psi_{II} &= \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)} \end{aligned} \quad \therefore \Psi_+ = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)} \quad \text{---(II)}$$

La ecuación II difiere de I en que no tiene términos iónicos

La teoría de enlace valencia supone que estas estructuras no son importantes debido a que la repulsión entre electrones reducirá la probabilidad de que ellos se encuentren juntos sobre el mismo núcleo.

Por otra parte, la teoría del orbital molecular desprecia el efecto de la repulsión interelectrónica y da el mismo peso a los términos iónicos y no iónicos.

HIBRIDACION.

Experimentalmente se encontraron datos que no coincidían con lo predicho por la teoría de Enlace Valencia. Dentro de ésta teoría existe un modelo que ha tenido mucha aceptación llamado Hibridación. Según la teoría O.M. la molécula de BeF_2 debería tener dos enlaces distintos, variarían en la fuerza y la distancia; pero experimentalmente se sabe que el berilio bivalente tiene dos enlaces y colineales.

Para explicar esta discrepancia entre la teoría y los hechos experimentales en muchos compuestos, es necesario suponer que durante la reacción se produce un proceso que es el modelo denominado hibridación o mezcla de orbitales puros. Cuando tiene lugar dicha hibridación, se combina un orbital puro s con otro p para formar dos orbitales equivalentes, que se llaman orbitales sp híbridos (Figura 11). --- Pág.131 y que conducen a una superposición más efectiva y por tanto un enlace más fuerte.

En la hibridación es importante a) un estado excitado que implica desapareamiento de electrones, seguido por el ascenso de un electrón a un orbital de mayor energía: b) los orbitales puros en el átomo excitado se mezclan para formar orbitales equivalentes con orientaciones definidas en el espacio.

En el primer paso se requiere energía para alcanzar el estado excitado; sin embargo, este gasto de energía se recupera con creces debido a que los orbitales híbridos, por su mayor extensión en el espacio, pueden superponerse con más facilidad que los orbitales puros y esa mayor superposición produce un enlace más estable y un compuesto resultante con menor energía.

Se pueden formar otros tipos de orbitales híbridos mediante combinación de orbitales puros s, p y d. Un orbital s y 2 p se hibridizan para dar tres orbitales equivalentes sp^2 , que son planos y dan como resultado un ángulo de enlace de 120° , como en el caso del boro cuyo estado normal es $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^0, 2p_z^0$ y excitado $1s^2, 2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$. Otro caso de hibridación es el carbono ($1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$).

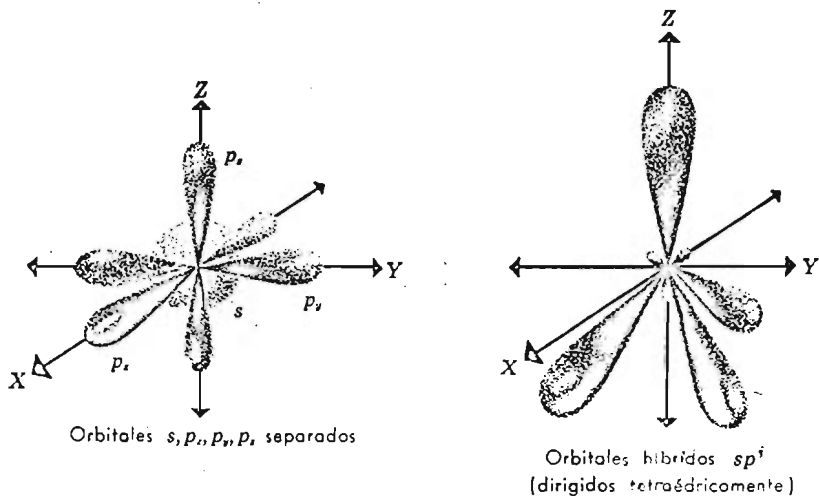
que forma el siguiente estado excitado:

$1s^2, 2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$ y de cuatro orbitales sp^3 equivalentes, los cuales se disponen tetraédricamente en el espacio con un ángulo de 109.5° aproximadamente.

La hibridación del nitrógeno se estudia tomando como modelo la molécula de NH_3 (amoníaco), cuya estructura molecular es piramidal, con un ángulo de 107° , lo que sugiere una estructura tetraédrica; es por eso razonable tratar de explicar los enlaces en el amoníaco en términos de orbitales sp^3 híbridos. Sólo tres de los cuatro orbitales híbridos que se forman se requieren para el enlace con los orbitales $1s$ de los tres átomos de hidrógeno y quedan dos electrones que ocupan el cuarto orbital sp^3 , con spin contrario; a este par se le llama par solitario o electrones de no unión (no confundir con electrones de antiunión de la teoría del Orbital Molecular). El resultado de estas observaciones es una estructura tetraédrica para la molécula de amoníaco con el nitrógeno al centro.

La geometría de la molécula de agua fortifica la su posición del par solitario. El ángulo de enlace en el agua es de 104° , que es un valor cercano al ángulo en un tetraedro; y difiere del ángulo de 90° que se esperaría explicando el enlace en base sólo a los orbitales p del oxígeno. Se considera nuevamente la hibridación sp^3 en el oxígeno; seis de sus electrones se acomodan en cuatro orbitales sp^3 dejando dos llenos con electrones apareados y dos orbitales de enlace con solo un electrón cada uno. Los dos orbitales de enlace se superponen con los dos orbitales $1s$ del hidrógeno en dos vértices del tetraedro quedando los dos pares solitarios en los otros dos orbitales híbridos que apuntan a los otros dos vértices. La repulsión de los dos pares solitarios es mayor que la del par de electrones en los orbitales de enlace y por eso el tetraedro está ligeramente distorsionado y el ángulo reducido.

FIGURA 11 ORBITALES HIBRIDOS.



ENLACES DOBLES Y TRIPLES.

Como ejemplo de los enlaces dobles y triples se usan los hidrocarburos; alquenos y alquinos respectivamente.

La fórmula empírica general para los alquenos es C_nH_{2n} . En estos compuestos el carbono se hibridiza para formar tres orbitales sp^2 equivalentes que son planos y forman uno con otro un ángulo de 120° . Un orbital sp^2 de un carbono se superpone con otro orbital sp^2 de otro para formar un enlace simple o σ . La hibridación sp^2 no afecta al orbital p_z que queda en proyección en el espacio arriba y abajo del plano definido por los orbitales sp^2 . Estos orbitales pueden superponerse para formar un enlace π , que es más débil que el σ por que la superposición es menos efectiva.

Los alquinos tienen como fórmula empírica general C_nH_{2n-2} . En este tipo de compuestos los átomos de carbono forman orbitales sp híbridos colineales, dejando sin hibridar dos orbitales puros p.

Los orbitales sp forman enlaces σ ; los orbitales puros p_y y p_z que son mutuamente perpendiculares, se superponen formando dos enlaces π . El resultado total es la fórmula de un triple enlace.

LONGITUD DE ENLACE Y ENERGIA DE ENLACE.

La longitud y fuerza del enlace se relaciona, según Pauling, con el grado de superposición de los orbitales que intervienen en su formación; pero esta relación es útil solo desde un punto de vista cualitativo, y no sirve para hacer consideraciones cuantitativas sobre las energías de enlace de los híbridos sp^3 , sp^2 y sp , ya que sugiere una energía cero para los enlaces π . La intensidad de recubrimiento da una mejor medida de la fuerza del enlace.

La longitud de un determinado enlace no es necesariamente la misma en diferentes compuestos, ya que, dependen del tipo de orbitales utilizados por los átomos que intervienen en el enlace.

ENLACES METALICOS. PUENTE DE HIDROGENO.

Las estructuras metálicas tienen propiedades muy características. En el cristal cada átomo tiene un número de coordinación muy elevado y la estructura presenta una conductividad eléctrica y térmica grandes. El empaquetamiento de los átomos en el cristal es de tal forma que los mantiene muy próximos entre sí, lo que da lugar a que haya una gran superposición de los orbitales de los electrones externos y que los electrones de valencia no estén asociados con un núcleo especial sino completamente deslocalizados sobre todos los átomos de la estructura. Un metal se puede considerar como un conjunto de iones positivos que en general son esferas de radio idéntico empaquetados de forma que dejen libre entre ellos el menor espacio posible.

Un átomo de hidrógeno de configuración $1s^1$ solo puede formar un enlace covalente, ya que los orbitales $2s$ y sp tienen -

energías demasiado altas para dar lugar a enlaces adicionales. Sin embargo, existen compuestos en los cuales el átomo de hidrógeno está entre dos átomos actuando como puente entre ellos (A-H...B). En esta situación el átomo de hidrógeno está involucrado en dos enlaces un enlace natural covalente y otro llamado enlace de hidrógeno.

El hecho de que el enlace de hidrógeno se produzca solamente entre elementos muy electronegativos hace pensar que la interacción electrostática entre los grupos polares pueda ser suficiente para explicarlo.

El calor relativamente pequeño de la energía del enlace de hidrógeno tiene algunas consecuencias importantes, ya que las reacciones químicas que implican la rotura de enlaces débiles pueden producirse fácilmente a la temperatura ambiente. El enlace de hidrógeno permite explicar las propiedades de ciertos líquidos, tales como el agua y los alcoholes, llamados disolventes polares, cuyas altas constantes dieléctricas, puntos de ebullición elevados y presiones de vapor bajas se atribuyen a que presentan asociaciones moleculares a través de puentes de hidrógeno. También por las mismas razones se pueden producir enlaces intramoleculares.

METALES DE TRANSICION.

Todos los elementos de transición son metales, lo que implica que los orbitales de valencia de estos elementos no están completamente llenos y son los electrones de estos orbitales los que intervienen en el enlace metálico y la cohesión del cristal metálico. La mayoría de ellos tienen puntos de fusión y ebullición altos, entalpías de vaporización relativamente grandes. Excepción de las características antes mencionadas son el zinc, el cadmio y el mercurio que tienen conjuntos de orbitales de valencia completamente llenos.

Todos los metales de transición son buenos conductores del calor y de la electricidad. Desde el punto de vista termodinámico los metales de transición de la primera serie son metales activos, es decir, sus potenciales de electrodo indican que reaccionan espontáneamente

te con $H^+ 1M$, para dar soluciones acuosas de sus iones; por otra parte, las velocidades a las cuales muchos de esos metales son atacados por los agentes oxidantes son muy pequeñas y a pesar de su tendencia termodinámica a reaccionar, parecen ser bastante inertes -- Tabla 2). Pág. 134

Hay disminución en los radios atómicos mientras aumenta el número atómico. El aumento de la carga nuclear a lo largo de la serie tiende a hacer que la nube electrónica se contraiga, pero los electrones d añadidos ejercen un efecto opuesto. En consecuencia el tamaño general de los átomos queda casi constante, disminuye lentamente en la serie de transición. Otra indicación de esto mismo se encuentra en la variación de la energía en la primera ionización de los átomos, pues para casi todos es similar, lo mismo pasa la segunda ionización. Una explicación de esta observación reside en una comparación entre las configuraciones electrónicas de los iones con carga simple y doble.

Ya que los orbitales 3d de los átomos de los metales de transición se llenan solamente después que se ocupa el orbital 4s, se podrá juzgar que el orbital 4s tiene menor energía que los orbitales 3d; sin embargo, las configuraciones muestran que no siempre esto es cierto, es decir, los orbitales 3d son de energía más baja que el 4s en los iones, pero no así en los átomos neutros. Esto se debe a que no hay mucha diferencia de energía entre los orbitales 3d y 4s.

TABLA 2. Propiedades de los elementos de la primera serie de transición.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Configuración	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$
E. ionización						
I_1 k/cal	151	158	155	156	171	182
I_2	297	314	328	380	361	373
I_3	571	649	685	714	777	707
Radios atómicos Å	1.44	1.32	1.22	1.17	1.17	1.16
Puntos de fusión °K	1795	1950	2190	2176	1517	1812
Punto de ebullición °K	-	3550	3650	2900	2340	3150

H _f (átomo)	90	113	123	95	67	99
Radio iónicos	-					
M ⁺²	-	0.90	0.88	0.84	0.80	0.76
M ⁺³ A°	0.81	0.76	0.74	0.69	0.66	0.64
H _f K cal						
M ⁺²	-	446	453	460	445	468
M ⁺³	947	1027	1053	1105	1098	1072
Configuración						
M ⁺² (a)	3d ²	3d ²	3d ⁵	3d ⁵	3d ⁵	3d ⁶
M ⁺³ (g)	-	3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵
Potencial de reducción						
M ⁺² + 2e ⁻ = M voltios		-1.6	-1.2	-0.91	-1.18	-0.44
M ⁺³ + 3e ⁻ = M	-2.1	-1.20	-1.85	-0.74	-0.28	-0.04

Co	Ni	Cu	Zn
3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ²
181	176	178	217
393	419	468	414
772	811	849	915
1.16	1.15	1.17	1.25
1768	1728	1356	693
3150	3160	2855	1180
101	101	81	31
0.74	0.72	0.72	0.74
0.63			

Los orbitales d cuando están completamente llenos dan - una situación muy estable, o cuando hay un electrón en cada uno de los cinco orbitales (spin paralelo). La presencia de orbitales d incompletos confieren propiedades características, tales como la valencia variable, la existencia de iones paramagnéticos coloreados, propiedades catalíticas, etc.

Otras característica de los metales de transición es que - tiene tendencia a combinarse con aniones y con compuestos químicos -

neutros para formar compuestos complejos. Un compuesto complejo es en el que hay un átomo que tiene agregados a él más átomos de los que se pensaría que fuera posible, dada su valencia normal. -- Estos átomos extra proveen todos los electrones necesarios para formarse los enlaces extra. Entonces se dice que este átomo está --- "complejado" y su principal característica es que tiene orbitales vacantes que están situados abajo en términos de energía. Los átomos que están agregados de esta manera se llaman ligandos, y el número de ligandos agregados se llama número de coordinación. La valencia del átomo central se indica con número romanos entre paréntesis después del nombre del elemento (en los cationes complejos) $\bar{}$ o después del nombre del complejo (en los aniones). Cuando los ligandos se unen a través de un solo átomo se llaman monodentados; los grupos que pueden ocupar dos posiciones de coordinación del átomo metálico se llaman ligandos bidentados y los compuestos formados se conocen como compuestos quelato. La mayoría de los ligandos tienen átomos con un par de electrones σ no compartidos, aunque hay algunas moléculas que usan electrones π .

En general, el ión metálico tenderá a alcanzar un número de coordinación tan alto como le sea posible. Los iones de los metales de la primera serie de transición son bastante pequeños; por éso el número máximo de ligandos que puede coordinar es seis. Sin embargo, en los iones de los metales de la segunda y tercera series, más grandes el número máximo de coordinación es ocho. Si $\bar{}$ los ligandos son muy voluminosos, el número de coordinación puede ser más pequeño.

Es importante señalar que los números de coordinación se asignan sólo a los complejos que están completamente caracterizados, ya que la composición del complejo puede ser una falsa impresión del número de coordinación a menos que se hayan realizado estudios de rayos X de los cristales o determinados sus pesos moleculares.

Se pueden formar enlaces entre los iones metálicos y moléculas de agua que tienen su origen en la atracción electrostática entre el ión y la molécula polar; y se les llama enlaces ión-dipolo. Moléculas como el amoníaco y el agua no sólo tienen dipolos permanentes, sino que el ión metálico y la molécula polarizada originan los enlaces ión-dipolo. Además, como esta atracción es entre un ión y un dipolo y no entre dos iones, el enlace es débil y se rompe fácilmente en compa

ración con el enlace iónico ordinario.

Sin embargo, se pueden formar enlaces mucho más fuertes si el ión metálico tiene orbitales vacíos que puedan aceptar electrones de las moléculas de agua o de amoníaco, dando lugar a enlaces -- coordinados. Estos enlaces coordinados son esencialmente enlaces covalentes ya que implican la compartición de dos electrones entre dos átomos, y el término coordinado significa simplemente que los dos electrones estaban originalmente asociados con un átomo.

La expresión compuesto complejo es mejor que la de -- compuesto de coordinación porque cubre un rango mucho más amplio de sustancias y no implica características especiales de los enlaces.

IONES.

Como se vió antes, al reaccionar los elementos pueden transferir por completo electrones, de un átomo a otro; esta transferencia de electrones da origen a especies con carga opuesta, que reciben el nombre de iones. Los elementos de transición dan lugar a iones estables con una configuración externa de ocho electrones --- ($ns^2np^6nd^0$) a diez y ocho electrones ($ns^2np^6nd^{10}$), donde $n=3,4,5$ para la primera, segunda y tercera serie de transición respectivamente.

Los iones de los metales de transición son ácidos de Lewis bastante buenos y sus complejos son muy estables. Los cationes de los metales más electropositivos, tales como los metales alcalinotérreos son ácidos de Lewis y forman pocos complejos, se hidratan en solución, pero la interacción con el agua es mucho más débil que la de los iones metálicos de transición. Las reacciones de iones generalmente requieren que las capas de agua (esferas de hidratación) sean alejadas de forma que los reactivos puedan unirse.

Los iones metálicos casi nunca se encuentran sin apantallar. En disolución al apantallamiento viene determinado por el \bar{d} solvente o algún otro ligando. En estado sólido los cationes están \bar{d}

siempre rodeados por aniones. En muchas cosas los complejos que -- existen en el cristal bien ordenado no permanecen en disolución debido a la competencia con el disolvente.

ESTRUCTURA Y GEOMETRIA DE LOS COMPLEJOS.

Los tipos más interesantes de isomería se forman por diferentes orientaciones de los grupos en el espacio, y existe una gran variedad debido a los diferentes números de coordinación y configuraciones que se han encontrado. La estereoisomería que más se ha estudiado es la que corresponde a los compuestos de números de coordinación cuatro y seis.

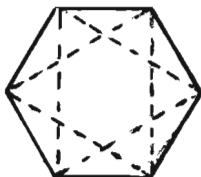
NUMERO DE COORDINACION CUATRO.- Los compuestos con número de coordinación cuatro se encuentran en configuraciones tetraédricas y cuadrada plana:

a) Complejos tetraedricos.- En estos complejos solamente se encuentra isomería óptica. Muchos complejos son demasiado lábiles (es decir, reaccionan rápidamente para sustituir un ligando por otro), para que se puedan separar los isómeros ópticos; por lo que, no se han separado este tipo de isómeros en los el metal coordinando con cuatro grupos diferentes. Los complejos tetraédricos con complejos quelatantes no simétricos se han estudiado más encontrando su isomería semejante a la de los compuestos orgánicos ópticamente activos.

b) Cuadrados planos.- En estos compuestos se ha encontrado isomería cistrans. El ión complejo tiene un plano de simetría, pero dado que los cuatro grupos son diferentes, no tienen un eje de simetría rotacional.

NUMERO DE COORDINACION SEIS.- Son los complejos que más se han estudiado, se han considerado varias configuraciones posibles, pero la importancia de la evidencia física y química es tan fuerte en favor del octaedro que los otros argumentos se han ido desechando. Los complejos octaédricos presentan isomería cis-trans y

son ópticamente activos; el número de isómeros posible es muy grande. Estos complejos son muy lábiles para permitir la separación de estereoisómeros; excepto isómeros ópticos, se conocen pocos isómeros de otros metales. En la siguiente figura se puede ver la representación del octaedro.



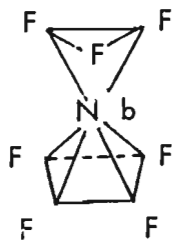
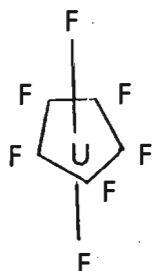
NUMERO DE COORDINACION DOS.- Existen solamente dos disposiciones posibles: lineal y angular; siendo la más frecuente la lineal porque suministra una mínima repulsión ligando-ligando, y no debe presentar estereoisomería.

NUMERO DE COORDINACION TRES.- Los números de coordinación impares no son frecuentes. Las disposiciones esperadas para número de coordinación tres son: la trigonal plana y la pirámide trigonal.

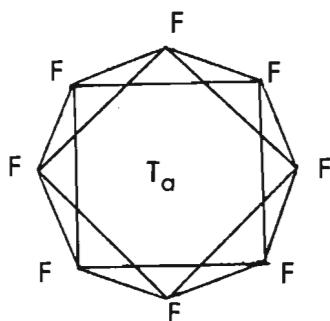
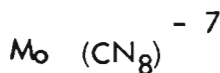
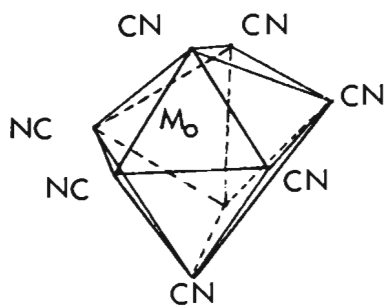
NUMERO DE COORDINACION CINCO.- Las estructuras que se han encontrado son: plana, pirámide tetragonal, cuadrada piramidal y bipirámide trigonal. El número de coordinación cinco es importante como número intermedio formado por un mecanismo de disociación en reacciones de sustitución en complejos octaédricos. Las estructuras más probables son la pirámide tetragonal que resulta de la separación de un grupo octaedro sin ulterior reorganización y la bipirámides trigonal que requiere tres grupos en el plano del grupo que queda se reorganicen para dar ángulos de 120° en el plano.

NUMERO DE COORDINACION SIETE.- La estructura es de bipirámide pentagonal que se había considerado originalmente como una estructura que se describía como un octaedro añadiendo un ión en una cara expandida. También se considera como una descripción de los complejos con número de coordinación siete la de prisma trigonal con el séptimo ión añadido a una de las caras tetragonales con la subsiguiente distorsión para disminuir la repulsión anión-anión. Esto conduce a una configuración que se puede representar por los iones colocados en ejes cuaternarios y ternarios coin-

cidentes. (Ver Figura)



NUMERO DE COORDINACION OCHO.- Después de los números de coordinación cuatro y seis, ocho es el más frecuente. Las únicas estructuras comprobadas para este número de coordinación son el antiprisma tetragonal y el dodecaedro con caras triangulares. (Ver Figura).



Ciertas estructuras d^n de los iones centrales parecen ser especialmente favorables a la formación de complejos. En los metales de transición existe una tendencia a ganar estructuras electrónicas similares a las de los gases inertes; a formar iones con ca-

pas d llenas o semillenas; y a formar complejos estables si tienen -- seis o tres electrones d. Además, hay una tendencia general a formar iones +2 y +3 (una configuración particularmente inestable parecer ser la que contiene cuatro electrones d).

La forma de las estructuras de gas inerte por parte de los iones metálicos de transición se hace progresivamente más difícil a medida que se va de izquierda a derecha de la tabla periódica, ya que la carga necesaria del ión central se hace progresivamente mayor. Cuánto mayor es la carga del ión central, más fácilmente pueden transferirse los electrones del ligando. La mayor atracción de la elevada carga negativa del ligando se manifiesta en la tendencia decreciente de los ligandos a enlazarse con otros cationes en la serie.

La gran estabilidad de ciertos iones a pesar de los complejos relativamente débiles que forman es una muestra de la tendencia que tienen los átomos a alcanzar estructuras con subcapas d llenas o semillenas.

El máximo número de enlaces σ que pueden construirse usando los orbitales de valencia s y p es cuatro. Por tanto, éste es el mayor número de coordinación que se encuentra ordinariamente en los átomos centrales con orbitales de valencia 2s y 2p. Sin embargo, con un metal de transición de la primera hilera en el centro, existen otros cinco orbitales d de valencia además del s y los tres p. Los metales de transición de la primera hilera tienen nueve orbitales de valencia: cinco 3d, un 4s y tres 4p.

Si el átomo central hace uso de todos sus orbitales de valencia, puede unir un total de nueve ligandos, aunque es extremadamente difícil alcanzar un número de coordinación nueve. No obstante la mayoría de los complejos de los metales de la primera hilera tienen número de coordinación seis y estructura octaédrica. Seis de los nueve orbitales de valencia se emplean para formar enlaces y resultan con estructura octaédrica.

TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO.

La investigación en el campo de los compuestos complejos hizo rápidos progresos utilizando el Método de Enlace Valencia. A medida que se obtuvieron resultados la naturaleza cualitativa introdujo una seria limitación, incluso algunas de las predicciones cualitativas de la estabilidad relativa de los complejos sobre la base de la disponibilidad de orbitales de baja energía, son incorrectas. La Teoría del Campo Cristalino ofrece ventajas que permiten la interpretación más detallada y explicación del comportamiento magnético, estabilidad estereoquímica y velocidades de reacción de complejos. La teoría pura del Campo Cristalino que no considera enlaces covalente, puede verse limitada como el método de Enlace Valencia que considera sólo enlaces covalente. Sin embargo, el efecto del enlace puede tratarse como si fuera el resultado de un Campo Cristalino muy fuerte. Sin considerar el enlace π , los resultados del método del Orbital Molecular son semejantes a los obtenidos por el Campo Cristalino, por lo que éste último resulta adecuado para la mayor parte de las aplicaciones.

La Teoría del Orbital Molecular comprende la Teoría del Campo Cristalino y el Método de Enlace Valencia como casos especiales. Aunque la Teoría del Orbital Molecular es la más general, es difícil obtener un estudio exacto para complejos que contienen muchos átomos.

La aplicación de los métodos Enlace Valencia, Orbital Molecular se verá usando como caso los complejos octaédricos.

METODO ENLACE VALENCIA:

Para una disposición octaédrica, donde los ligandos están distribuidos a lo largo de los ejes x , y y z , suponemos que el ión metálico tiene seis orbitales disponibles, los $3d_{z^2}$, $3d_{z^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ (para un elemento de la primera serie de transición)

y que se mezclan combinaciones lineales adecuadas de ellos para formar seis orbitales equivalentes (d^2sp^3). Los otros tres orbitales $3d$, d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} no pueden ser utilizados en el enlace σ , porque sus ligandos tienen vacíos orbitales p o d apropiados. Los aspectos cualitativos del comportamiento magnético de muchos complejos de los elementos de transición, se pueden explicar en base a un simple modelo Enlace Valencia.

Sin embargo, no explica completamente numerosos momentos magnéticos observados. Por otra parte, el tratamiento es sólo cualitativo y no da ni siquiera energías relativas para las distintas configuraciones, por lo que no sirve para predecir configuraciones. Tampoco sirve para explicar los espectros de absorción de los complejos, ya que no se conocen los niveles de energía entre los cuales se mueven los electrones.

METODO DEL ORBITAL MOLECULAR:

En esta aproximación los electrones se sitúan en orbitales moleculares que ya no están localizados entre el metal y un ligando determinada. Por el método del Orbital Molecular podemos formar doce orbitales moleculares (seis de enlace y seis de antienlace) -

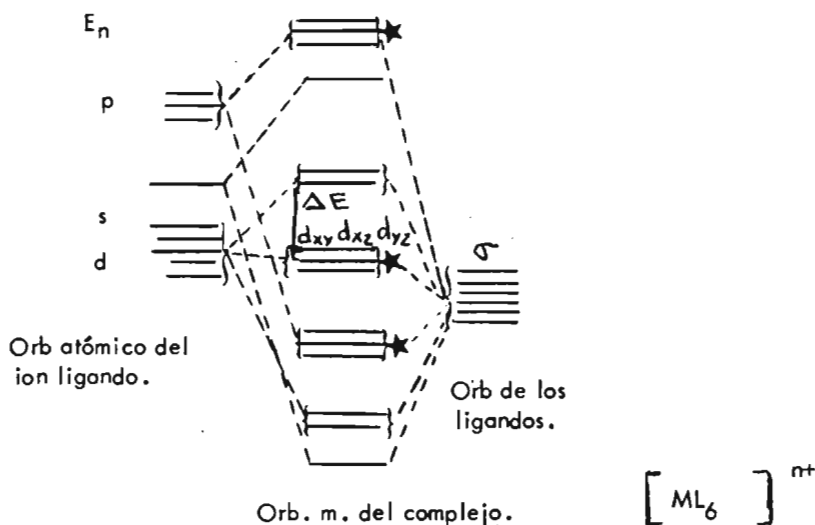


FIGURA 12 NIVELES DE ENERGIA DE LOS ORBITALES MOLECULARES (LOS NIVELES DE GENERADOS ESTAN MARCADOS*)

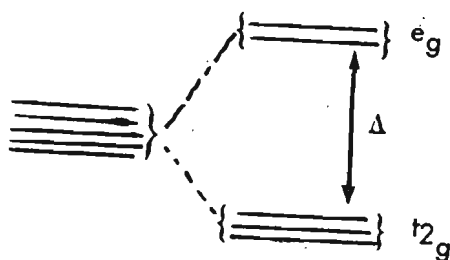


FIGURA 13 DESDOBLAMIENTO DE LOS NIVELES D EN UN CAMPO OCTAEDRICO.

a partir de los seis orbitales atómicos del metal y los seis orbitales σ de los ligandos; los doce electrones de los seis orbitales moleculares de enlace. Al producirse estas combinaciones lineales cada orbital del metal está rodeado y combinado con todos los orbitales de los ligandos con los cuales puede superponerse. En la figura 12 Pág. se muestran los diferentes niveles de energía relacionados con la formación de los orbitales moleculares.

El enlace π se describe mediante orbitales moleculares π formados por los orbitales atómicos d_{xy} , d_{xz} , y d_{yz} del metal y los orbitales adecuados p o d de los ligandos. Por el método del orbital Molecular se pueden hacer predicciones y cálculos cuantitativos acerca de los espectros y propiedades magnéticas.

METODO DEL CAMPO CRISTALINO:

Los primeros modelos electrostáticos con los que se intentó dar cuenta de las propiedades de los compuestos complejos en base a interacciones entre cargas puntuales y dipolos, o entre estos últimos, predijeron con éxito las configuraciones tetraédricas y

octaédricas de los compuestos de coordinación 4 y 6 respectivamente, pero no pudieron explicar satisfactoriamente la existencia de los complejos plano cuadrados. Además resultaba difícil ver qué ligandos no polares formarían complejos estables o porqué los elementos del segundo y tercer período darían lugar a complejos más estables que los del primero (los iones más pequeños deberían de formar enlaces más fuertes). La teoría se amplió después para discutir los efectos de tales cargas sobre los niveles d del ión metálico. Esta ampliación, llamada Teoría del Campo Cristalino, se aplicó originalmente para explicar el comportamiento de los iones metálicos en una red cristalina, pero se puede aplicar igualmente en la descripción de complejos metálicos en los que el ión del metal está bajo la influencia del campo de carga creado por los ligandos.

Los orbitales d, se pueden dividir en dos grupos: - - -

a) d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ que se concentran a lo largo de los ejes x, y y z. - Estos son los orbitales llamados e_g . b) d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} - que se concentran entre los ejes x, y y z. Estos son los llamados orbitales t_{2g} . Es importante notar que el primer grupo de orbitales, los e_g , son los que fueron usados para obtener orbitales de enlace, tanto en el método Enlace Valencia como en el del Orbital Molecular.

Si consideramos un complejo octaédrico tipo, $[ML_6]^n$, los pares de electrones σ no compartidos de los seis ligandos que rodean al ión, ejercen un campo electrostático a lo largo de los ejes x, y y z. Puesto que los orbitales e_g se concentran a lo largo de los ejes, los electrones en estos orbitales serán repelidos por los ligandos con mayor fuerza que los situados en los orbitales t_{2g} son más estables que los e_g , y por tanto, los cinco niveles d degenerados se separan en un doblete más elevado y un triplete más bajo, siendo Δ la diferencia de energía entre ellos (Figura 13). En la Teoría del Campo Cristalino conviene referir las energías de los orbitales d a un cero de energía tomado del promedio de la energía de los orbitales d; es decir, el cero de energía estará más cerca de los niveles triples que de los dobles, o sea

$$e_g = + \frac{3}{5} \Delta \quad \text{y} \quad t_{2g} = - \frac{2}{5} \Delta$$

El valor de Δ depende de la carga del ión, ya que una carga iónica grande produce una gran polarización de los electrones del ligando, y por tanto aumenta el campo electrostático. El valor de Δ^{-} aumenta también alrededor de 30% al pasar de los iones de la primera serie de transición a los de la segunda. Como es de esperar el Δ^{-} valor de Δ depende además de la naturaleza de los ligandos, pues to que el campo producido por los ligandos entará relacionado con la facilidad con que sus electrones son distorsionados por el ión. Se pueden colocar los ligandos en orden decreciente al campo cristalino por ellos producido, orden que es independiente del ión metálico al que se unen. En esta aproximación simple del Campo Cristalino se considera que las fuerzas que actúan son puramente electrostáticas y no se hace ninguna referencia a enlaces entre el ión metálico y los ligandos, excepto en aquellos casos que sean debidos a la polarización de los pares de electrones no compartidos de los ligandos.

PROPIEDADES MAGNETICAS.

Todos los átomos presentan diamagnetismo, pero los que tienen electrones con spines no apareados presentan también paramagnetismo. La magnitud del momento magnético de un átomo es tá, relacionada directamente con el número de electrones de spines no apareados que existen en él.

Para discutir los momentos magnéticos de los complejos de los metales de transición, se puede usar cualquiera de los tres métodos: Enlace Valencia, Orbital Molecular, o Campo Ligando, aunque los dos últimos son los más satisfactorios especialmente para trabajos cuantitativos. En complejos octaédricos para los iones metálicos con configuraciones d^n ($n=1-10$) podemos colocar estos n electrones en los orbitales disponibles.

Como indicamos anteriormente, la aproximación de Enlace Valencia usa orbitales híbridos d^2sp^3 para los orbitales enlazantes y coloca los electrones d no enlazantes en los orbitales d no incorporados al esquema de hibridación. Si se trata con la primera serie de transición la hibridación será $3d^24s4p^3$, y los electrones d

ocuparán los niveles restantes 3d. No obstante, después de que cada nivel contiene un electrón (es decir d^3) el próximo electrón tendrá -- que aparearse (dando un complejo de bajo spin) a menos que sean usados los orbitales 4d de energía más elevada. De acuerdo con esto se ha sugerido que se pueden utilizar dos esquemas de hibridación, $3d^2 4s 4p^3$ o $4s 4p^3 4d^2$ y los complejos que los usan se pueden mencionar -- como complejos internos y externos respectivamente. Los cálculos teóricos muestran que los orbitales $4s 4p^3 4d^2$ sobresaldrán más, y por lo que la superposición estará más alejada del átomo metálico que en los orbitales $3d^2 4s 4p^3$. Por eso, la nube de carga de los electrones de enlace está más estrechamente asociada al ligando que al átomo central, dando una mayor polaridad al enlace. El uso de orbitales más externos da enlaces covalentes más polares y más débiles que los formados a partir de orbitales más internos. Se observa en general que los ligandos más electronegativos tienden a formar complejos externos, y esto es de esperar, pues tales ligandos concentran los electrones alrededor de sí -- mismo, y por tanto, darán una mejor superposición con los híbridos más difusos que implican los orbitales d más externos. En la aproximación del Campo Ligando para la magnetoquímica se usa el esquema de desdoblamiento de la figura 12 y se aplica el principio de introducir cada electrón en el orbital disponible de más baja energía, estando sujeto a la posible aplicación de la regla de Hund. Cuando el campo--ligando es débil (Δ pequeña) se tendrá el mayor número de electrones desapareados, pero con un campo del ligando fuerte (Δ grande) tendrá-- lugar el apareamiento de spines.

Las configuraciones d^1 , d^2 , d^3 , d^8 y d^9 son las mismas para el campo del ligando fuerte y débil, pero la disposición de los electrones en los niveles t_{2g} y e_g son diferentes en las configuraciones d^4 , d^5 , d^6 y d^7 .

Los complejos de alto spin en la Teoría del Campo Ligando son los complejos externos de la aproximación Enlace Valencia, y los de bajo spin son los complejos internos de dicha aproximación. Si consideramos los complejos externos o de alto spin, por ejemplo, de configuración d^5 , las dos aproximaciones dan cualitativamente los mismos resultados, ya que en ambos casos los cinco electrones d permanecen en los orbitales d. En Método de Enlace Valencia no hace distinción entre estos electrones d, mientras que la aproximación del Cam--

po Ligando los sitúa en dos niveles, dando la disposición $(t_{2g})^3(e_g)^2$; esta diferencia es fundamental para explicar los espectros y las distorsiones observadas en algunos complejos octaédricos. Se hace notar que en la aproximación del Orbital Molecular se hace también esta-diferenciación, aunque el doblete más elevado ya no es d puro, sino que procede de orbitales antienlazantes, que se derivan de los orbitales d_{z^2} y d_{xy} . Por eso, cuando el enlace es débil, ΔE (la diferencia de energía entre los orbitales d no enlazantes y los orbitales antienlazantes de menor energía) será también pequeña, y se tendrá el número máximo de spines desapareados. No obstante, el método de Orbital Molecular puede usar los orbitales internos d , dando enlaces deslocalizados, mientras que la aproximación Enlace-Valencia usa los orbitales externos d para formar enlaces localizados; naturalmente que los orbitales externos d se pueden incorporar en los orbitales moleculares.

La aproximación del Campo Cristalino coloca simplemente los electrones en los niveles t_{2g} y e_g , y no hace comentarios sobre los posibles enlaces covalentes entre el ión y los ligandos. Si se consideran además los enlaces covalentes (Campo del Ligando), entonces además de los orbitales s y p , posiblemente también los orbitales externos d estarán implicados en el enlace.

Al considerar los complejos de spin apareado, cualquier descripción colocará los seis primeros electrones en los niveles t_{2g} . Los distintos métodos difieren en la forma de situar los electrones siguientes. El método de Enlace Valencia coloca el séptimo-electrón en un orbital s ó d más elevado mientras que los métodos del Orbital Molecular y el Campo del Ligando sitúan este electrón en un orbital molecular de antienlace y en uno e_g , respectivamente. La presencia de este electrón debilita el enlace entre el metal y los ligandos.

Esta discusión ha demostrado que mientras el método-Enlace Valencia hace una distinción clara entre las dos clases de compuestos e implica una diferencia manifiesta de la naturaleza de los enlaces, los otros dos métodos permiten una transición gradual entre los dos tipos de enlace. Para valores pequeños de Δ , la configuración de spin libre es mucho más estable que la de spin apa-

reado, pero cuando Δ aumenta, la diferencia de energía se hace menor, y para un cierto valor crítico de Δ , las dos configuraciones tienen la misma energía. Si Δ continúa creciendo, el estado spin apareado va haciéndose más estable con respecto a la configuración de spin libre. Por eso aunque haya división clara en base al número de electrones desapareados, tal distinción no existe necesariamente entre los tipos de enlaces de los complejos de spin libre y spin apareado.

TEORIA DEL CAMPO LIGANDO.

En la actualidad la Teoría del Campo Ligando parece ofrecer el más práctico método del estudio del enlace en los compuestos complejos. Esta teoría es en esencia la Teoría del Campo Cristalino modificada cuando es necesario considerar el carácter covalente. En la Teoría del Campo Ligando tienen aplicación los modelos esquemáticos sencillos utilizados en el Método Enlace Valencia. La Teoría del Campo Ligando conduce a aplicaciones y predicciones cualitativas pero también permite aplicaciones cuantitativas.

Los enlaces σ y π pueden afectar el desdoblamiento de los niveles d, y entonces se puede considerar que un ión que produce un gran campo es porque es capaz de formar enlaces π con el ión metálico, dando lugar a un acortamiento de la distancia ligando-metal y a un aumento del campo. En la aproximación del Orbital Molecular, el valor de ΔE depende de las fuerzas de los enlaces, ya que la energía de los orbitales de antienlace aumenta a medida que la de los orbitales de enlace disminuye. En teoría del Campo Ligando, el valor de Δ aumenta cuando el campo del ligando aumenta, bien sea debido a fuerzas electrostáticas o de enlace.

COLOR DE LOS IONES.

Generalmente los iones de los metales de transición presentan en el agua colores característicos. Se cree que en la determinación del color intervienen el ligando combinado con el ión metá-

lico. Los iones con capas d parcialmente llenas tienen colores pálidos mientras que los iones con números de oxidación elevados pueden estar intensamente coloreados.

ESTADOS DE OXIDACION Y COLORES OBSERVADOS PARA ESPECIES ACUOSAS DE ELEMENTOS DE TRANSICION DEL PERIODO 4.

	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Sc			Sin color				
Ti			Violeta	sin color			
V		Violeta	Verde	Azul	Rojo	Naranja Amarillo	
Cr		Azul	Verde			Verde	Morado
Mn		Rosa					
Fe		Verde Claro	Ambar				
Co		Rosa	Azul				
Ni		Verde					
Cu		Azul					
Zn		Sin color					

FISICO QUIMICA II

OBJETIVOS DEL CURSO.

En este curso se pretende estudiar los conceptos fundamentales de la Termodinámica Clásica.

En este curso se sientan las bases fisicoquímicas de los cursos consecuentes de Fisicoquímica III, Análisis I y Químicas Inorgánica I y Orgánica I.

PROGRAMA DEL CURSO.

Tema 1.- Sistemas Fisicoquímicos en equilibrio.

- 1.1. Concepto de sistema, propiedades y clasificación.
- 1.2. Concepto de fase e interfase.
- 1.3. Ley cero de la termodinámica o ley del equilibrio térmico.
- 1.4. Relaciones de Masa, Presión, Volúmen y Temperatura, Peso Molecular para gases ideales y reales.
- 1.5. Ecuaciones de estado.

Tema 2.- Interacciones entre Sistema y Vecindad.

- 2.1. Interacción a través de la frontera ó sobre el sistema. Acción de fuerzas, intercambio de masa, calor y momento, acción de los campos.
- 2.2. Intercambio de energía como el producto de un factor intensivo por un factor extensivo.
- 2.3. Diferencia entre propiedades de un sistema y energía de transición.
- 2.4. Procesos reversibles e irreversibles.
- 2.5. Estudio particular de la primera ley de la termodinámica o conservación de la energía. Concepto de la energía interna.

- 2.6. Procesos a volumen constante. Calor específico a volumen constante.
- 2.7. Procesos a presión constante. Concepto de entalpía. Calor específico a presión constante.
- 2.8. Procesos isotérmicos y adiabáticos.
- 2.9. Termoquímica. Ley de Hess. Ciclo de Born-Haber.
- 2.10 Entalpía de formación y calor de combustión.
- 2.11 Cambio de entalpía en una reacción química.
- 2.12 Cambio de entalpía en transformaciones de fase; en disoluciones iónicas y en formación de enlaces.

Tema 3.-

Sentido de los cambios físicos y químicos. Concepto de entropía y segunda Ley de la Termodinámica.

- 3.1. Formas de aumentar la entropía: intercambio de calor entre dos sistemas cerrados, cambios de volumen bajo una diferencia de presión, mezclas y reacciones químicas.
- 3.2. Entropía como el factor de capacidad en el intercambio de calor.
- 3.3. Aumento neto de entropía en la interacción de un sistema con su vecindad en los procesos irreversibles.
- 3.4. Función Trabajo y función de Gibbs.
- 3.5. Cambio de función de Gibbs en procesos reversibles e irreversibles.
- 3.6. Criterio de la posibilidad de un cambio en sistemas mecánicos (isoentrópicos), isoenergéticos y fisicoquímicos (reacciones y cambios de fase). Celdas electroquímicas.
- 3.7. Criterio de equilibrio.

Tema 4.- Equilibrio químico en sistemas homogéneos.

- 4.1. Relación entre energía libre y constante de equilibrio.
- 4.2. Estados de referencia.
- 4.3. Determinación de cambios de la función de Gibbs.
- 4.4. Efecto de la presión, concentración y presencia de materiales inertes en el equilibrio.
- 4.5. Concepto general de fugacidad y actividad.

Bibliografía.

Mahan, Brice
W. A. Benjamín Inc. New
York, 1964.

ELEMENTARY CHEMICAL THERMODY
NAMICS.

Fith
Oxford University Press.
1969

ELEMENTARY CHEMICAL THERMODY
NAMICS.

Admson, Arthur W.
W. A. Benjamín Inc. New
York, 1964.

UNDERSTANDIG PHYSICAL CHEMIS-
TRY.

1.- Definición de Sistema.

Un sistema se define como una porción específica del Universo, escogida para su estudio.

La termodinámica se dedica al estudio de resultados en partes definidas del Universo, a las cuales se les llama sistemas.

Propiedades.- La región del Universo bajo estudio debe ser específica. Una descripción del sistema con significado debe incluir la determinación de ciertos valores de cantidades medibles en él, de tal manera, que no haya ambigüedad y con estos datos quede completamente definido. Las propiedades definidas se llaman algunas veces variables de estado o propiedades de estado (Presión, volumen, temperatura y composición).

Clasificación.- Los sistemas pueden ser divididos en abiertos y cerrados, un sistema abierto es en el que existe intercambio de masa y energía con sus alrededores; un sistema cerrado, solamente puede intercambiar energía con sus alrededores y la cantidad de masa de este sistema no cambia por transferencia. Un sistema en el cual no hay transferencia ni de energía ni de masa se llama sistema aislado.

Sistema Homogéneo.- Es aquel en el que sus propiedades son las mismas en todas las partes o que al menos varían continuamente de punto a punto, en otras palabras que no hay superficies aparentes de discontinuidad.

Sistema Heterogéneo consiste de dos o más diferentes regiones homogéneas.

1.1. Espacio y Tiempo.

El espacio es un concepto intuitivo de difícil definición, pero se puede pensar en definir una métrica para el espacio, como por ejemplo: la distancia entre dos puntos. Si consideramos la recta como una sucesión de puntos uno tras otro, siempre entre cada dos puntos habrá un espacio.

La métrica en fisicoquímica es el sistema.

El tiempo es un invento del hombre, así entre dos puntos siempre hay un espacio y para que una misma partícula ocupe esos dos - puntos del espacio necesita transcurrir un tiempo.

1.2. Una fase es definida como una parte del sistema que es macro y microscópicamente uniforme, tanto en su composición química como en sus propiedades físicas.

Homogénea (una fase), heterogénea (dos o más fases).

Interfase: El cambio de propiedades entre una fase y otra.

Física.

Una fase está determinada cuando la materia que ocupa un espacio tiene las mismas propiedades físicas y químicas a través de ese espacio.

Si varían las propiedades de la materia que ocupe ese espacio, se dice que existen varias fases.

La interfase es el espacio donde las propiedades físicas y químicas varían entre dos fases, o es el intervalo de variación entre dos fases.

1.3. Ley cero.

Para que un sistema esté en equilibrio térmico, es una condición necesaria y suficiente que cualquier flujo infinitesimal de calor en el sistema no provoque ningún cambio en la temperatura para cada punto.

Este criterio establece que el equilibrio térmico existe cuando la temperatura es la misma en todas las partes del sistema. El criterio de temperatura nos permite concentrar nuestra atención en una parte individual.

Física

Cantidad de movimiento y concepto de temperatura: El momentum o cantidad de movimiento de una partícula se define como el producto de su masa por su velocidad. Combina dos elementos que caracterizan el estado dinámico de una partícula, el hecho de que el momentum es una cantidad dinámica con mayor información que la velocidad, puede demostrarse estudiando algunos experimentos simples, como por ejemplo: Es más difícil detener o aumentar la velocidad de un camión cargado en movimiento que de uno vacío, por que el momentum de un camión cargado es mayor.

La temperatura de un sistema es una cantidad relacionada con la energía cinética promedio de las partículas en el sistema. Para un sistema que tiene la misma temperatura en todas sus partes, la energía cinética promedio de las partículas es la misma en cualquier región del sistema y se dice que está en equilibrio térmico. Cuando el sistema no está aislado puede intercambiar energía con el resto del Universo, lo que implica un cambio de temperatura. Este es un cambio en la energía debido a la variación que sufre el momentum al chocar una y otra partícula.

1.4. Relaciones de masa, presión, volumen, temperatura y peso molecular para gases ideales y reales.

Gas Ideal: Es aquel modelo que obedece la Ley de Boyle bajo todos los ámbitos de temperatura y presión. Obviamente no hay gases estrictamente ideales y la razón para postular un gas ideal es dar una base con la cual comparar las propiedades de los gases reales. Estudiando las desviaciones de los gases reales de la idealidad, se deduce algo de la verdadera naturaleza de la estructura de la materia.

Ley de Boyle $PV = kT$ $T, m = \text{constante}$

Ley de Charles $V = kPT$ $m, P = \text{constante}$

$P_T = (P_0/273.16)(273.26 + t)$ donde: P , es presión; P_T , es presión total; P_0 , es presión inicial, V , es volumen del gas; k , es una constante; T , es temperatura absoluta y t es temperatura en $^{\circ}\text{C}$.

En el siguiente inciso expresaremos la ecuación para gas reales.

FISICA.

Concepto intuitivo de masa: La masa es una propiedad de la materia que se concibe intuitivamente y que puede definirse operacionalmente de dos maneras:

La masa como una cantidad o un número que se asocia a cada partícula o cuerpo por comparación con un patrón en una balanza de brazos iguales (masa gravitacional).

La masa inercial, la podemos definir a partir del principio de la conservación del momentum, dada en la siguiente relación:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{|\vec{V}_2|}{|\vec{V}_1|}$$

Estas definiciones, se hacen bajo la suposición de que la masa no cambia con la velocidad. Tomando en cuenta para una partícula cuya velocidad es cercana a la de la luz la masa se relaciona de la siguiente manera:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

Donde m_0 es la masa en reposo.

La presión está definida como la fuerza aplicada por unidad de área; en nuestro caso la fuerza va a ser la aplicada por la partícula al chocar en una área determinada de la pared del recipiente en el cual estamos haciendo la experimentación de los gases.

Como es obvio, la presión puede medirse en unidad de fuerza por unidad de área. Por lo tanto, en el sistema MKS \bar{C} , la presión, se mide en Newtons por metro cuadrado ($N.m^{-2}$); en el sistema CGS \bar{C} en dinas por centímetro cuadrado ($din. cm^{-2}$), o en unidades técnicas como en kilogramos fuerza por metro cuadrado ($Kgf.m^{-2}$) etc.

Hay otras unidades útiles como son:

La atmósfera, definida como la presión normal ejercida por la atmósfera de la tierra sobre los cuerpos al nivel del mar.

Los milímetros de Hg, metros de agua, etc. Definidos como la presión que ejerce una columna de un líquido cualquier en una unidad de área, dando como datos la altura de la columna y con lo que fué llenada.

Este concepto de presión en Físicoquímica y en Química es muy útil, puesto que se manejan cantidades macroscópicas tales como presión, temperatura, calor, etc., que vistas microscópicamente son cantidades promedio o estadísticas debidas a un sistema de partículas en donde es imposible medir fuerzas con que chocan las moléculas o determinar trabajos individuales o áreas, etc., Para esos casos son útiles los conceptos de presión, temperatura, etc., los cuales son cantidades posibles de ser medidas.

1.5. Ecuación de estado.

Relacionando las ecuaciones que nos expresan la Ley de Boyle y de Charles-Gay Lussac para una sola mol tenemos:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = R$$

Si uno considera que el volumen V se refiere a un volumen de n moles de un gas, entonces la ecuación queda:

$$PV = nRT \text{ ó } PV = \frac{W}{M} RT$$

Donde n , número de moles y se puede expresar como el W (peso) entre M (peso molecular).

La desviación de los gases reales se puede dar mediante la ecuación de Vander Walls, como sigue:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{V}}$$

Donde P , V , R , T son las literales ya conocidas y " a " y " b " son constantes; la primera proporcional a la energía de vaporización del líquido y la segunda, es aproximadamente el volumen molar.

FISICA

La ecuación de estado se encuentra teóricamente mediante la Teoría Cinéticomolecular de los gases y mediante la mecánica para sistemas de partículas utilizando como base el teorema del virial que se enuncia de la siguiente manera:

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{\text{Todas las part.}} \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i + \sum_{\text{Todos los pares de part.}} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}$$

Dando como resultado para la ecuación de estado de un gas:

$$PV = NkT + \frac{1}{3} \sum_{\text{Todos los pares.}} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}$$

Para el caso de un gas ideal el último término de la ecuación expresada vale cero, lo cual indica que las fuerzas - intermoleculares son despreciables, excepto cuando las moléculas se encuentran muy próximas o la temperatura es muy baja.

2. Interacciones Entre Sistemas y Vecindades.

2.1 Interacción a través de la frontera o sobre el sistema.

Este tema tiene un carácter puramente introductorio, trata de que el alumno comprenda la acción de fuerzas y campos; intercambio de masa, calor y momentum a través de un sistema o más comunmente con sus alrededores. Estos sistemas se estudian teóricamente y desde un punto de vista microscópico por medio de la Mecánica Estadística. Pero se pueden estudiar, desde un punto de vista macroscópico por una rama de la Física llamada la Termodinámica. Y de igual importancia, se necesita establecer la correlación entre la Mecánica Estadística y las cantidades medidas por un observador experimental a un nivel macroscópico. (F.Q. III).

Históricamente, la ciencia de la Termodinámica se desarrolló durante los siglos XVIII y XIX (antes de la introducción de los métodos estadísticos), cuando las nociones de calor y temperatura todavía no eran bien entendidas, por lo que la Termodinámica necesitó que se entendiera que las propiedades de la materia que se observan macroscopicamente eran debidas a fuerzas internas - entre moléculas o átomos, y a interacciones de campos eléctricos, magnéticos y electromagnéticos; a intercambios de masa, momentum y energía.

Física

Dado que el tema es introductoria y se ve a base de ejemplos y explicaciones de éstos en donde el concepto más importante es el de fuerza como resultado de la interacción de campos, tenemos:

Definición de fuerza.- La fuerza es la variación del momentum de una partícula con respecto al tiempo debido a

sus interacciones con otras partículas.

$$\vec{F} = d\vec{p}/dt$$

Llamando interacción al efecto que produce una partícula sobre otra. Es decir, una partícula, por el sólo hecho de existir, produce un efecto sobre cualquier otra, así, si la partícula tiene masa, genera lo que se llama un campo gravitacional; (El modelo matemático de la interacción es la ley de la gravitación Universal de Newton). En el caso de existencia de carga eléctrica, la modificación del espacio es un campo eléctrico; y si estas cargas están en movimiento se origina un campo electromagnético, etc. O sea, las interacciones de las partículas — pueden ser debidas a un solo campo o a una interacción de estos campos.

2.2. Intercambio de energía.

En Físicoquímica II, es importante el estudio de los intercambios de energía (principalmente Trabajo y Calor) entre sistemas o entre un sistema y sus alrededores, por ser la energía una característica — muy importante dentro de los sistemas. Por lo cual empezaremos por definir dos factores que son los responsables de este intercambio, se les denomina, factor intensivo y extensivo.

Se le llama factor extensivo a la propiedad que depende directamente de la cantidad de masa, y el factor intensivo, es la propiedad que no depende de la cantidad de masa.

Para cada tipo de interacción habrá una propiedad extensiva que junto con la correspondiente propiedad intensiva, fija una energía para cada sistema, siendo, cada energía característica, una función de estado. Por lo tanto, en el producto de un factor intensivo con un — extensivo, hay un intercambio de energía, por ejemplo: para un sistema con un cierto volumen (factor extensivo), multiplicado por una cierta — presión (factor intensivo) a la que esté el sistema, nos da el trabajo efectuado en el intercambio de energía del sistema.

Física. Concepto de energía. Energía del latín energía y a su vez este del griego; $\epsilon\upsilon\rho\epsilon\gamma\epsilon\lambda\alpha$ de $\epsilon\upsilon$ in, $\epsilon\rho\epsilon\upsilon\upsilon$ obra.

Eficiencia, poder, virtud para obrar. El concepto de energía equivale desde tiempos de Aristóteles, al de capacidad de trabajo o de producir un efecto.

En el siglo XIX se había probado que todo sistema material tiene una reserva de calor a la cual se le llamó "energía viva" y que representa la capacidad para rendir trabajo, que puede transformarse mutuamente. Kelvin describió esto como "ENERGIA", palabra ya introducida antes por Young. La idea de energía está muy relacionada con la de fuerza. Las fuerzas pueden ser de dos tipos, conservativas y no conservativas (disipativas). El trabajo hecho por las fuerzas nos dan las características de la energía.

Cuando existen sólo fuerzas conservativas podemos decir que la energía potencial es una función que se le puede asociar al trabajo hecho por estas fuerzas de un estado inicial a uno final el cual depende solamente de estos puntos y no de la trayectoria seguida.

Esto mismo se suele expresar por una derivada direccional.

$$\vec{F} = - \text{grad } E_p$$

O sea: Cuando un vector (\vec{F}) es tal que su componente en una dirección es igual a la derivada direccional de una función ($-E_p$) en aquella dirección, el vector se llama el gradiente (grad) de la función.

Estrictamente hablando la E_p debe depender tanto de las coordenadas de la partícula considerada como de las coordenadas de todas las otras partículas del Universo.

Las funciones E_p tienen diferentes formas dependiendo a qué fuerzas conservativas sean referidas, por ejemplo:

a) Energía potencial de un cuerpo con respecto a la fuerza de gravedad ($g = \text{cte}$) es:

$$E_{p_g} = mgh$$

- b) Energía potencial de un cuerpo con respecto a la fuerza gravitacional, es:

$$E_{pg} = - \frac{GMm}{r}$$

- c) Energía potencial de un cuerpo con respecto a la fuerza elástica, es:

$$E_{pe} = \frac{1}{2} k x^2$$

- d) En el caso de la fuerza eléctrica se suele definir primero el "potencial" (V_E) del campo eléctrico- y a partir de éste, el trabajo para mover una carga testigo q_0 desde el infinito hasta un punto dado, $V = \frac{W}{q_0}$, define, la Energía potencial de -

un sistema de cargas puntuales como:

$$U_E = \int_1^2 V_E dq \quad \text{ó} \quad U_E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\text{sobre todo los pares.}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

- e) La energía potencial de un dipolo magnético está dado por:

$$U_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

donde $\vec{\mu}$ es el vector momento dipolar magnético y \vec{B} el vector campo magnético.

Además, para todo tipo de fuerzas, la energía cinética es la energía que tiene todo cuerpo por su estado de movimiento por lo cual depende del sistema de referencia y no de la naturaleza de la fuerza. Es igual a la cantidad de trabajo que la partícula puede realizar antes de ser llevada al reposo, siendo:

$$E_K = \frac{1}{2} mv^2$$

Como se ve en todas estas energías hay un factor extensivo (que depende de la masa) y otro intensivo (que no depende de la masa) siendo su producto una energía.

Por ejemplo:

$$E_K = \frac{1}{2} m v^2$$

m = factor extensivo

v = factor intensivo

$$E_{p_g} = mgh$$

m = factor extensivo

gh = factor intensivo

$$U_E = V q$$

V = factor extensivo

q = factor intensivo

En este caso, hemos expresado que el potencial eléctrico (V) es el factor que depende directamente de la masa, porque, el potencial lo definimos como, el "trabajo" para mover una carga-Testigo q_0 , como este "trabajo" depende de la masa ya que a una mayor masa un mayor "trabajo", el potencial lo tenemos como el factor extensivo. La carga, la escogimos como el factor intensivo puesto que no depende de la masa, ya que es la carga neta.

Antes que los conceptos de interacción y de la estructura atómica de la materia fueran claramente entendidos, los físicos clasificaron la energía en 2 grupos: energía mecánica, correspondiendo a la energía potencial gravitacional y la energía cinética; energía no mecánica, dividida en calor, energía química, energía eléctrica, radiación, etc. Esta división ya no es justificada, ahora los físicos sólo reconocen a la energía potencial y a la energía cinética.

La energía potencial como antes vimos, se denota por diferentes expresiones dependiendo de la naturaleza de la interacción física correspondiente. El calor y la radiación son expresiones de dos transferencias de energía mecánica. La energía química es justamente un término microscópico usado para describir la energía asociada con interacciones eléctricas en átomos y moléculas manifestadas en procesos químicos.

2.4.- Procesos reversibles e irreversibles.

Un proceso es la forma como se efectúa el cambio de los valores de las propiedades de un sistema.

Procesos reversible es aquel en que las propiedades del sistema permanecen uniformes. Se efectúa a través de una sucesión de pasos en equilibrio, y por lo tanto es un proceso más lento.

Si el cambio se produce rápidamente el sistema no tiene oportunidad de alcanzar el equilibrio en cada uno de estos -pasos, entonces el proceso se llama irreversible.

FISICA

Solo es posible un proceso reversible en un sistema ideal, donde las fuerzas sean solamente conservativas, por ejemplo: Cuando un cuerpo sin fricción cae desde una altura la energía potencial debida a la fuerza de gravedad ($g = \text{cte}$) se transforma en energía cinética, y al regresar el cuerpo a su altura original vuelve a transformarse en energía potencial íntegramente.

$$E_p \begin{array}{c} \longrightarrow \\ \longleftarrow \end{array} E_K$$

El proceso irreversible lo encontramos en sistemas reales, donde existen fuerzas disipativas que comunmente son llamadas pérdidas por calor.

2.5.- Estudio particular de la primera ley de la termodinámica o conservación de la energía. Concepto de energía interna:

Al estudiar el efecto de suministrar cierta cantidad de energía en forma de calor a un sistema, se debe conservar la energía; y el calor q añadido al sistema, debe aparecer como un-

cambio en la energía interna ΔE del sistema, o como un trabajo $-W$ que es dado por el sistema. El postulado matemático de este hecho:

$$q = \Delta E + W$$

Esta es la expresión algebraica de la ley de la Conservación de la energía para un sistema de partícula y de la primera ley de la termodinámica se acostumbra expresarla más comunmente como:

$$\Delta E = q - W$$

O sea, cualquier cambio de la energía interna de un sistema es la suma del calor (q) suministrado al sistema menos el trabajo (W) dado por el sistema.

La energía interna es una propiedad extensiva que la da no sólo el estado del sistema, sino la cantidad de materia. Depende de parámetros como: Presión, volumen, temperatura, etc.

FISICA.

Concepto de la energía y Ley de la conservación de la energía: El concepto de energía, ha sido ya tratado en el inciso (2.2) Ley de conservación de la energía para un sistema de partículas.

Puede ser expresada como el trabajo efectuado sobre el sistema por las fuerzas externas.

$$U - U_0 = W_{\text{ext}}$$

Siendo $U - U_0$ el cambio en la energía propia que también puede ser expresada como:

$$U = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i v_i^2 + \sum_{\text{Sobre todo los pares.}} E_{pij}$$

La energía cinética calculada como:

$$U = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i v_i^2$$

varía de acuerdo al sistema de referencia desde el cual es medida. Así se define la Energía cinética interna usando como sistema de referencia el centro de masa. La Energía potencial interna tiene el mismo valor en cualquier sistema de referencia pues sólo depende de la distancia entre las partículas. Siendo entonces, la energía interna:

$$U_{int} = E_{K_{cm}} + E_{pint}$$

$$U_{int} = \sum \frac{1}{2} m_i v_{cm}^2 + E_{pij} \left\{ \text{sobre todos los pares} \right.$$

Para reformular la 1^o. Ley de la Termodinámica que no es otra cosa que la Ley de la Conservación de la energía para muchas partículas, donde el trabajo total externo lo expresamos convenientemente dividido en dos términos estadísticos, uno de ellos todavía llamado trabajo y el otro llamada calor.

$$\text{O sea: } W_{T_{ext}} = W_{ext} + Q$$

donde W_{ext} es el trabajo externo que puede ser computado como el producto de una fuerza promedio por una distancia promedio. Y Q es el calor definido como un valor promedio del trabajo externo o la energía intercambiada entre un sistema y el medio que lo rodea-

debido a intercambios individuales de energía que ocurren como resultado de choques entre moléculas del sistema y moléculas del medio que los rodea. Por consiguiente, Q está compuesta de una suma de un gran número de trabajos externos individuales muy pequeños, tales que no pueden ser expresados colectivamente como una fuerza promedio por una distancia promedio.

Por lo tanto:

Ley de la Conservación de la energía:

$$(U-U_0)_{int} = W_{Tot. ext}$$

Primera Ley de la Termodinámica:

$$(U-U_0)_{int} = Q + W_{ext}$$

Por último, se suele expresar el W_{ext} como - el menos trabajo hecho por el sistema.

$$W_{ext} = -W_{sist}$$

$$\Delta U_{int} = Q - W_{sist} \quad \text{1o. Ley de la Termodinámica.}$$

que es como se enuncia en el inciso 2.5 de fisicoquímica II.

Se suele utilizar el W_{sist} , puesto que es el - trabajo hecho por el sistema y el cual tendrá el mismo valor que el W_{ext} pero de signo opuesto, ya que, se refiere a la misma fuerza - pero de sentido opuesto (Tercera Ley de Newton), y al mismo desplazamiento.

Por ejemplo: Cuando arrastramos cualquier - objeto sobre otro tendremos que efectuar un trabajo hecho contra la fuerza de fricción, el cual será igual pero de signo opuesto al trabajo hecho por la fuerza de fricción.

2.6. Procesos a volumen constante.

Calor específico a volumen constante.

Proceso a volumen constante: $\Delta E = q$ (el trabajo de expansión es cero). El calor absorbido o desprendido mide directamente la variación de la energía interna.

La capacidad calorífica por mol gramo, C_v (Calor molar del gas) se define como el calor absorbido para aumentar 1°C la temperatura de una mol de gas manteniendo constante el volumen.

$$C_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v \quad C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

y para un gas ideal:

$$C_v = \frac{dE}{dT} \quad dE = C_v dT$$

Para procesos a volumen constante es obvio que el $W_{\text{ext}} = W_{\text{sist}} = 0$ puesto que distancia promedio \equiv cero

$$\therefore \Delta U_{\text{int}} = Q_v \quad (\text{Volumen Constante})$$

2.7. Procesos a presión constante.

Concepto de entalpía. Calor específico a presión constante.

Definición de Entalpía. Contenido de calor $H = E + PV$; E y PV son funciones de estado.

En procesos a Presión constante $dH = dq$ la variación de entalpía = calor absorbido. La entalpía es una propiedad equivalente a la energía interna.

Es una medida de la energía contenida en un sistema.

El calor molar a presión constante se define - como:

$$C_p = \left(\frac{\delta q}{\delta T} \right)_p \quad \text{y} \quad C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p$$

Para gases ideales:

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad \text{o} \quad dH = C_p dT$$

Combinado tenemos:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$

por una mol

$$\frac{d(RT)}{dT} = R \quad \text{o} \quad C_p = C_v + R$$

Física

Para procesos a presión constante.

Para este proceso lo único que se hace es dar la ley de la conservación de la energía en forma diferencial como:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

La anterior ecuación expresa también como lo hemos dicho la primera ley de la termodinámica en forma diferencial, donde se ha expresado δQ y δW y no dQ y dW para un cierto cambio en el calor Q y el trabajo W . La razón es de énfasis, dado que la -- energía interna U es una función de estado y los cambios dependen -

solamente de los estados inicial y final, en cambio, el calor y el trabajo del sistema son cantidades asociadas con procesos solamente, en un lenguaje matemático se dice que dU es una diferencial exacta de las variables, usadas para definir el estado de un sistema, mientras que dQ y dW no lo son.

También hay que hacer notar que el trabajo hecho por el sistema puede tener diferentes formas, por ejemplo:

Trabajo de expansión: $dW = P \text{ posición } dV$
 Trabajo hecho para mover una carga en un campo eléctrico: $dW = V_E dq$

A partir de estas herramientas matemáticas se puede llegar a expresar una serie de ecuaciones para los diferentes tipos de procesos siendo los más comunes:

$$\Delta E_K + \Delta E_{p12} = W_{\text{ext}}$$

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 + \sum E_{p_{ij}}$$

Sobre todo los pares.

La energía cinética ($\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i v_i^2$) varía de acuerdo al sistema de referencia desde el cual es medida. Por lo que se define la energía cinética interna, usando como sistema de referencia el centro de masa del sistema de partículas. La energía potencial interna tiene el mismo valor en cualquier sistema de referencia pues solo depende de la distancia entre las partículas, siendo entonces la energía interna:

$$U_{\text{int}} = E_{K_{\text{cM}}} + E_{\text{pint}}$$

$$U_{\text{int}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i v_{i, \text{cM}}^2 + \sum E_{p_{ij}} \text{ \{Sobre todo los pares\}}$$

Para reformular la primera ley de la Termodinámica, que no es otra cosa que la ley de la conservación de la energía, para muchas partículas; donde el trabajo total externo lo expresaremos convenientemente dividido en dos términos estadísticos uno de ellos - todavía llamado trabajo y el otro llamado calor.

o sea:
$$W_{T \text{ ext}} = W_{\text{ext}} + Q$$

donde W_{ext} es el trabajo externo que puede ser computado como el -- producto de una fuerza promedio por una distancia promedio y Q es - el calor definido como un valor promedio del trabajo externo o la ener- gía intercambiada entre un sistema y el medio que lo rodea debido a -- intercambios individuales de energía que ocurren como resultado de -- choques entre moléculas del sistema y moléculas del medio que los ro- dea.

2.8. Proceso isotérmico y adiabáticos.

Un proceso isotérmico es aquel donde la tempe- ratura permanece constante produciendo absorción del calor, que se - manifiesta en el trabajo de expansión realizado por el gas.

Hay procesos en los que o bien porque el siste- ma está perfectamente aislado, o porque se trata de reacciones muy rá- pidas. no se produce intercambio de calor entre el sistema y el medio que lo rodea. Estos procesos en los que:

$$q = 0 \text{ y } \Delta E = - W$$

se llaman procesos adiabáticos.

Para un gas ideal las variaciones de presión y - volumen están determinadas por:

$$(P_1 V_1)^{C_p/C_v} = (P_2 V_2)^{C_p/C_v}$$

2.9. Termoquímica. Ley de Hess. Ciclo Born-Haber.

La Termoquímica opera con los procesos que se producen propiamente en una reacción química. Si estas reacciones se representan:



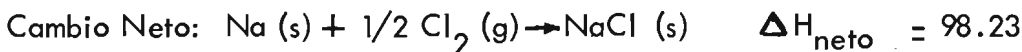
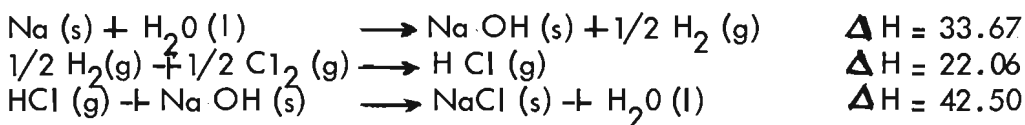
La variación de energía interna y la de entalpía en el proceso han de estar relacionados con los contenidos en energía y entalpía de los reactivos y productos, en la forma:

$$\Delta E = E_{\text{productos}} - E_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$$

Muchas reacciones en las que la variación de entalpía es un dato interesante no son adecuadas para su estudio termoquímico directo. El camino indirecto como fué posible evaluarlas se conoce normalmente como Ley de Hess o de suma de calores. Consiste en conocer alguna otra reacción y tratarla como una suma algebraica para obtener el dato deseado.

Por ejemplo:



Ciclo de Born-Haber. Se basa en el principio de la suma de los cambios de energía en procesos que ocurren en un ciclo cerrado con mismo estado inicial y final. Este principio resulta de la Primera Ley de la Termodinámica que establece la conservación de la energía.

2.10 Entalpías de formación y combustión.

Por convención cada elemento en su estado normal (1 atm 25° C) se le asigna una Entalpía igual a cero. El cambio de entalpía que acompaña la formación de un mol de compuesto en su estado normal a partir de elementos en su estado normal se llama Entalpía estandar de formación y está dada por el símbolo ΔH°_f

El calor involucrado en la reacción de combustión de un hidrocarburo con oxígeno se conoce con el nombre de entalpía de combustión.

2.11 Cambio de entalpía en una reacción química.

Se mide el cambio de entalpía, ΔH que ocurre durante la reacción. Cuando la reacción ocurre entre reactivos, todos en su estado estándar, y los productos, también en su estado estándar, el cambio de entalpía es conocido como cambio de entalpía estándar de la reacción ΔH° .

2.12 Cambio de entalpía en transformaciones de fase, en disoluciones iónicas y en formación de enlaces.

a) Disoluciones iónicas. La disolución de una sustancia en otra se acompaña por una absorción o liberación de calor y su efecto térmico se expresa en términos de calor total de la disolución de la sustancia.

El calor total depende de la cantidad de solvente en que toma lugar la disolución.

El calor total de la solución ΔH para este proceso se da:

$$\Delta H = H^* - (n_1 H_1^{\circ} + n_2 H_2^{\circ})$$

donde H^* (propiedad extensiva de la solución) es la entalpía de la solución, H_1^0 y H_2^0 son las entalpías molares de las dos constituyentes en estado puro.

b) La energía de una molécula se puede atribuir a las energías de sus enlaces. La energía de enlace se define como la energía necesaria para disociar la molécula en sus átomos (energía de disociación) en estado gaseoso.

3. Sentido de los cambios físicos y químicos. Conceptos de entropía y segunda ley de la Termodinámica.

3.1 Formas de aumentar la entropía.

- a) Intercambio de calor entre dos sistemas cerrados.
- b) Cambios de volumen bajo una diferencia de presión.
- c) Mezclas
- d) Reacciones químicas

a) Todo proceso espontáneo (irreversible) va acompañado con un incremento de entropía del sistema y sus alrededores. Nosotros sabemos de la experiencia que la transferencia de calor no se da espontáneamente de una baja a una alta temperatura. El flujo espontáneo de calor es siempre unidireccional, de la más alta a la más baja temperatura. Por lo tanto el intercambio de calor entre dos sistemas cerrados se dará cuando existan diferentes temperaturas entre los sistemas.

b) Hay otros procesos irreversibles en donde la temperatura se mantiene constante y se lleva a cabo un cambio en la presión que da lugar a un cambio de volumen con un aumento de la entropía la cual se puede medir mediante trabajo.

c) Las mezclas son generalmente acompañadas con un -

cambio de entropía. la entropía de la mezcla ΔS_m puede ser rápidamente calculada para gases ideales.

$$\begin{aligned}\Delta S_m &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= n_1 R \ln \frac{P_1^0}{P_1} + n_2 R \ln \frac{P_2^0}{P_2}\end{aligned}$$

En una mezcla la entropía se incrementa.

- d) El cambio de entropía que acompaña una reacción química se define como la diferencia de la suma de entropías de todos los productos y la suma de entropías de todos los reactivos.

Los cambios de entropía de las reacciones -- químicas se evalúan generalmente a presión y temperatura constante.

Entropía.- Del griego $\epsilon\nu, \text{in y } \tau\rho\acute{\epsilon}\pi\epsilon\zeta\upsilon$, volver, mudar, Parte - de la energía de un cuerpo o de un sistema de cuerpos que no puede ser transformada en trabajo.

Históricamente el concepto de la entropía fue desarrollado en un orden contrario a la comprensión real de éste. La conveniencia de la relación dQ/T para varios cálculos termodinámicos fué comprendida por Kelvin, Clausius y otros durante la mitad - del siglo XIX. En 1865 Clausius introdujo el nombre entropía para designar a una cantidad, cuyo cambio durante un proceso reversible (solamente) fué dada por la siguiente expresión. :

$$\text{Entropía} \quad dS = dQ/T$$

Por otra parte Ludwig Boltzmann en 1877 trabajando en la Mecánica Estadística Clásica encontró que la entropía podía ser definida como:

$$S = k \ln P$$

Por eso es que en Fisicoquímica II en el inciso 3.1, se trata de justificar porque es necesario definir una nueva cantidad, de igual manera como lo hiciera Clausius, y en el inciso 3.2 se ha introducido como un factor capacidad en el intercambio del calor.

3.2.- Entropía como el factor capacidad en el intercambio de calor.

La entropía puede definirse como una función de la capacidad de un sistema en un intercambio de calor.

Todos los procesos de la naturaleza tienden a ocurrir solo con un incremento en la entropía y la dirección del cambio es siempre tal que se obtiene un incremento de entropía.

En un proceso irreversible la entropía del universo aumenta.

En un proceso reversible la energía del universo permanece constante, nunca disminuye la entropía del universo.

En el $\Delta S(\text{Universo}) = \Delta S(\text{Sistema}) + \Delta S(\text{Alrededores})$

Si $\Delta S_T > 0$ El proceso será espontáneo.

Si $\Delta S_T = 0$ El sistema está en equilibrio.

Si $\Delta S_T < 0$ El proceso se desplaza en sentido inverso al espontáneo.

FISICA

Entropía como el factor capacidad en el intercambio de calor. Desde el punto de vista de la Mecánica Estadística Clásica el segundo principio se puede establecer como:

"El proceso más probable que puede ocurrir en un sistema aislado es en el cual, la entropía aumenta o permanece constante"

3.3.- Aumento neto de entropía en la interacción de un sistema con su vecindad en los procesos irreversibles.

El tercer principio suministra un método que permite obtener el valor absoluto de la entropía de un sistema.

La entropía de todo sólido puro cristalino puede ser tomada como cero a la temperatura de cero absoluto (0° K)

Esto nos da la referencia para poder medir un aumento neto de entropía en cualquier proceso irreversible.

FISICA

Para el caso del tercer principio de la termodinámica - desde el punto de la mecánica estadística clásica, tenemos:

$$\delta Q = TdS \quad dU = TdS - \delta W \quad \text{Primera ley de la termodinámica.}$$

Para un proceso a $v = \text{cte.}$

$$dU_v = TdS_v$$

$$\text{ó} \quad \frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_v = k \left(\frac{\partial (\ln P)}{\partial U} \right)_v$$

En tales sistemas la temperatura absoluta es una cantidad positiva. Por esta razón cuando $T = 0$ es llamado el cero absoluto.

3.4.- Funciones Trabajo y de Gibbs.

Las funciones trabajo (A) y de Gibbs (G) expresan condiciones para procesos espontáneos.

$$A = E - TS$$

$$G = H - TS$$

Dónde es evidente A y G tienen las mismas características. El decremento en la función A es igual al máximo trabajo de expansión y por esta razón se llama función trabajo.

La función G se conoce como energía libre. Siendo el trabajo neto igual al decremento de la energía libre (Presión y temperatura constantes).

FISICA

Hay dos funciones termodinámicas que analizaremos su significado:

a) La función trabajo "A" cuya expresión es:

$$A = E - TS$$

Donde E es la energía interna, como una cantidad macroscópica y el producto TS como la energía no aprovechable como trabajo. Por lo tanto la diferencia de estas dos cantidades macroscópicas nos da el trabajo máximo de expansión que puede ser efectuado por el sistema, y se le llama por esto, función trabajo.

b) La función de Gibbs "G" cuya expresión es:

$$G = H - TS$$

Donde H es la entalpía, que fué definida en el inciso 2.7 de Físicoquímica II y en su comentario de Física, como $H = E + PV$ por lo que se puede decir que la entalpía mide la cantidad de energía total del sistema. Al analizar entonces la función de Gibbs, siendo la diferencia entre dos cantidades macroscópicas cuyo significado está escrito anteriormente, la diferencia nos da el trabajo real efectuado por el sistema. Por lo que se le llama también "Energía libre".

3.5.- Cambio de la función de Gibbs en procesos reversibles e irreversibles.

El cambio en la función de Gibbs entre dos estados -

de un sistema es:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T = \text{cte}).$$

El signo (-) en ΔG denota que la reacción tiende a --ocurrir espontáneamente (irreversible).

El signo (+) para ΔG significa que la reacción en la --dirección dada no es espontánea.

El $\Delta G = 0$ indica el equilibrio.

FISICA

Los cambios en la función de Gibbs pueden ser de tres tipos:

a) Si la diferencia entre los valores de la función --- (ΔG) nos da un valor positivo, lo que nos indica, que la energía --total aprovechable para realizar un trabajo es mayor, que el produc--to TS, (TS es igual a la energía no aprovechable para realizar traba--jo), y por lo tanto, el proceso puede realizarse en sentido inverso.

b) Si la diferencia entre los valores de la función - -- (ΔG) nos dan un valor negativo, nos indica, que el sistema tiene--energía no aprovechable como trabajo y por lo tanto el proceso es - irreversible.

c) Si la diferencia entre los valores de la función - - (ΔG) nos dan un valor igual a cero, esto nos indicará que el siste--ma está en equilibrio, o sea, que el proceso no se realiza en ningún sentido espontáneamente.

3.6.- Criterio de la posibilidad de un cambio en sistemas mecánicos (isoentropicos), isoenergéticos y fisicoquímicos (reacciones y cambios de fase). Celdas electroquímicas.

Un proceso isoenergético es un proceso en el cual no --hay intercambio de energía.

Un proceso Físicoquímico es aquel en el cual pueden suceder cambios Físicos y Químicos como es el caso de reacciones y cambios de fase.

3.7.- Criterio de equilibrio.

La energía libre puede ser usada como un criterio de equilibrio por medio de:

$$dG = 0 \quad \text{proceso reversible.}$$

$$\Delta G = 0 \quad T, P \text{ constantes y P. posición, o sea trabajo de expansión.}$$

$$dG < 0 \quad \text{procesos irreversibles.}$$

$$\Delta G < 0 \quad T, P \text{ constantes.}$$

Estos resultados dicen que a T y P constantes G - disminuye (proceso irreversible) o permanece constante (proceso reversible) pero nunca aumenta, esto significa que cuando un sistema alcanza su equilibrio, su energía libre es un mínimo.

FISICA.

Concepto de equilibrio dinámico.

La dinámica se basa en la definición de fuerza o segunda ley de Newton, la cual se puede expresar en la forma:

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad \text{ó} \quad \sum \vec{F} = m \vec{a}$$

Cuando $m = \text{cte.}$

que también se puede expresar como:

$$\sum \vec{F} - m\vec{a} = 0$$

El vector $-m\vec{a}$ de magnitud ma y dirección opuesta a la de la aceleración se denomina vector de inercia o fuerza inercial. Se puede entonces considerar a la partícula en cuestión, que está en equilibrio dinámico sometida a las fuerzas dadas y al vector

de inercia . El equilibrio que más claramente entiende un estudiante es el caso particular en que la aceleración es igual a cero y entonces se le llama equilibrio estático. Y el caso de un sistema de partículas es tratado mediante la Mecánica Estadística y la Termodinámica con cantidades macroscópicas como la energía libre o algunas otras - dependiendo de las características de los sistemas de que se trate, pero a semejanza de la Mecánica Clásica.

Por ejemplo:

Equilibrio estático	$\vec{F} = 0$
Equilibrio dinámico	$\vec{F} = m \vec{a} = 0$
Equilibrio termodinámico	

ó	$dS = 0$	cuando E y V = cte.
	$dG = 0$	cuando T y P = cte.
	etc.	

IV.- EQUILIBRIO QUIMICO EN SISTEMAS HOMOGENEOS.

4.1.- Relación entre energía libre y constante de equilibrio.

Dado que ΔG^0 para una reacción determinada y a una temperatura también determinada está fija, el término que contiene las presiones debe tener un valor constante que es independiente de las presiones particulares de cada sustancia. Es costumbre llamar a esta relación de presiones, constante de equilibrio, la cual se representa por el signo K. De esta forma la reacción: $A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$

$$K \left[\frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \right] \quad \text{equilibrio}$$

Y la ecuación se puede formular como:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

4.2.- Estados de referencia.

Las energías libres del mismo modo que otras energías, pueden evaluarse con relación a un estado de referencia, siguiendo el mismo criterio que ya se adoptó para las entalpías. Se han aceptado como valor cero, las energías libres de la forma estable de los elementos a 25°C y 1 atm. de presión. Estas, y las energías libres de los compuestos referidos de la misma forma se conocen como energías libres normales de formación.

Todas las energías tienen un estado o sistema (como se le llama en Mecánica Clásica) de referencia. Para aclarar, se citarán "varias energías" o "tipos de energía"

a) La energía cinética está definida por:

$$E_K = \frac{1}{2} m v^2$$

En donde la partícula tiene un cierto valor de la energía cinética dependiendo de su masa y/o su velocidad, siendo esta última dependiente del sistema de referencia desde donde es medida, como fué el caso ejemplificado de la energía cinética interna en el inciso 2.5, al tratar un sistema de partículas.

b) La energía potencial debida a la fuerza de gravedad cuando la aceleración debida a está se considera constante, o sea:

$$E_{p_g} = mgh$$

También depende de un sistema de referencia que en general es considerada cero sobre la superficie terrestre, (el suelo) pero se puede tomar cualquier otro estado de referencia según el caso.

c) La energía potencial gravitacional cuya forma es:

$$E_{p_g} = - \frac{GMm}{r}$$

d) La energía potencial eléctrica cuya forma es para cargas puntuales.

$$U_E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\text{sobre todos los pares.}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

Y se le considera cero, de igual manera que la anterior, cuando r_{ij} tiende a infinito.

En el caso de la entalpía, de la energía libre, etc que se utilizan en Termodinámica se hace de manera similar a la Mecánica, fijando un estado de referencia, que en estos casos son características que deben tener los sistemas, o sea, se fija temperatura, presión, etc.

4.3.- Determinación de cambios de la función de Gibbs.

Las ecuaciones que establecen las funciones G y H con cluyen a:

$$G = H - TS \\ = E + PV - TS$$

diferenciando: $dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$ en donde podemos determinar ciertos cambios según las restricciones del sistema.

Si el proceso es reversible, $TdS = dq$, no se produce otro trabajo distinto que el de expansión $PdV = dw$, y la ecuación $dE - dq + dw = 0$ (por el primer principio) por lo tanto:

$$dG = VdP - SdT$$

para $P = \text{cte.}$

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

y para $T = \text{cte.}$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

FISICA.

Vamos a analizar "físicamente" a las ecuaciones a las que se llegó en el inciso 4.3 de Fisicoquímica II.

Cuando tenemos un proceso reversible, teniendo como restricción del sistema, la presión constante, la energía libre (G) puede variar únicamente debida a la aportación que realice la energía cinética interna, la cual varía debido a las diferencias de temperatura interna, puesto, que la energía potencial permanece -- constante (Presión = cte). Estas variaciones medidas mediante métodos de probabilidad y estadística dan como resultado lo que en Termodinámica denotamos como:

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

Se puede considerar un segundo caso, de igual manera, siendo las restricciones ahora, las de un proceso reversible a temperatura constante (isotérmico).

La variación de la energía es sólo debida al cambio en la energía potencial y al producto PV . Este cambio se produce al variar la presión y por lo tanto, tenemos:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

4.4.- Efecto de la presión, concentración y presencia de materiales inertes en el equilibrio.

El efecto de la presión en el equilibrio lo podemos deducir de:

$$G = G^{\circ} + RT \ln P/P_0 = G^{\circ} + RT \ln P$$

Donde:

G = Energía libre.

G° = Energía estándar del soluto.

R = Constante de los gases.

T = Temperatura en °K.

P = Presión.

P = Presión inicial, que se puede hacer que tenga un valor inicial de uno.

Siendo entonces, el $\left[\ln P \right]$ = adimensional.

Podemos generalizar este resultado por la ecuación:

$$G = G^{\circ} + RT \ln C$$

Donde: G° = Energía libre del soluto cuando la concentración es la unidad.

C = Concentración del soluto.

(Para soluciones diluidas donde la constante de equilibrio se expresa en términos de concentración).

FISICA.

Concepto de presión. Ver lo que se indicó en el inciso 1.4 de Fisicoquímica II (Física)

4.5.- Concepto general de fugacidad y actividad.

La idea que cada sustancia en un estado particular tiene una definida tendencia a escapar de ese estado es perfectamente general. Esta tendencia de escape puede ser medida por una cantidad "f" llamada fugacidad, la cual se relaciona con el contenido de energía libre G de la sustancia por mol como:

$$G = RT \ln f^{\circ} + B$$

Donde: B = Constante dependiente de la temperatura y de la naturaleza de la sustancia.

f° = Fugacidad de la sustancia en estado normal.

Las energías libres en cualquier estado y el estado por:

$$G - G^{\circ} = RT \ln f/f^{\circ}$$

Consecuentemente, el contenido de energía libre de una sustancia en cualquier estado, en términos de energía libre en su estado normal, es:

$$G = G^{\circ} + RT \ln f/f^{\circ}$$

en donde $f/f^{\circ} = "a"$ (llamada la actividad de la sustancia)

$$G = G^{\circ} + RT \ln a$$

FISICA.

Como hemos visto en incisos anteriores, las moléculas o átomos que forman una sustancia independiente del estado en que ésta se encuentra (gas, líquido, sólido), tienen un cierto contenido de energía interna, dado por la energía cinética de las partículas, como, por la energía potencial (por el tipo de interacciones a las que están sometidas). Como sabemos se pueden relacionar estas cantidades microscópicas, difíciles de ser medidas, mediante cantidades macroscópicas, tales como la entalpía, la entropía, la función trabajo, la energía libre, etc.

Todas estas cantidades dan un valor promedio o estadístico de lo que sucede realmente a un nivel microscópico.

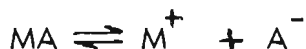
Una de estas cantidades es el concepto de fugacidad, el cual da una medida de la tendencia de escape de las moléculas. Las moléculas como sistema de partículas tiene una energía cinética promedio, pero la energía cinética para cada molécula en un instante, puede variar desde cero, hasta un valor muy por encima del valor promedio. Por ejemplo: en la superficie de un líquido habrá moléculas que tengan la suficiente energía cinética para poder escapar y pasar al estado gaseoso, siendo ésta la razón de que los líquidos se evaporen sin que haya necesidad de calentarlos, dependiendo de la energía cinética de las moléculas y de la energía po-

tencial, debido a sus interacciones.

Se utiliza en Fisicoquímica la función de Gibbs o energía libre para relacionarla con el concepto de fugacidad, puesto que, es la que nos da una medida macroscópica más apropiada para medir esta tendencia.

4.6.- Equilibrio en soluciones de electrolitos.

En una solución de cualquier electrolito habrá un equilibrio entre los iones libres, por un lado, y moléculas no disociadas, en el otro:



La constante de equilibrio, se le llama constante de disociación, está dada por la ecuación:

$$K = \frac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{a_{MA}}$$

donde, como es usual, los factores a , son las actividades de las especies indicadas.

No se ha decidido todavía termodinámicamente, una expresión para las constantes de equilibrio de las reacciones en que intervienen sólidos o líquidos. Es suficiente de momento proponer, que para los solutos, es casi siempre satisfactorios formular la constante de disociación.

4.7.- Constante de equilibrio y ionización. pH.

Las constantes de equilibrio en la ionización se definen:

$$K'_a = \frac{C_{H^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}} = \frac{C_{H^+} (C_{H^+} + C')}{C - C_{H^+}}$$

Donde:

K'_a Constante de ionización del ácido.

C_{H^+} Concentración molar de ión hidrógeno.

C_{A^-} Concentración molar del anión.

- C_{HA} Concentración molar del ácido no ionizado.
- C' Concentración molar de la sal.
- C Concentración molar del ácido.

También podemos tener:

$$K'_b = \frac{C_{OH^-} (C_{OH^-} + C')}{C - C_{OH^-}}$$

- Donde:
- K'_b Constante de ionización, en términos del anión OH^- y de las concentraciones de ácido y la sal.
 - C_{OH^-} Concentración del ión hidróxido.

A partir de la actividad se determina la constante de equilibrio en la ionización:

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

En ambos casos se determina la a_{H^+} con una nueva cantidad el pH:

$$pH = -\log_{10} a_{H^+}$$

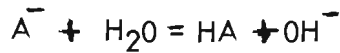
4.8.- Hidrólisis de sales formadas por ácido débil y base fuerte; base débil con ácido fuerte; ácido débil con base débil y de electrolitos polipróticos débiles.

La reacción de una base y un ácido en una solución acuosa siempre da por resultado la formación de agua y una sal. Si la reacción es completa, la neutralización exacta nos dará una solución neutral. Esta tendencia de las sales cuando se disuelven en agua para reaccionar con el solvente y con lo cual se invierte el proceso de neutralización se llama hidrólisis.

Acido débil y base fuerte.

En general la hidrólisis de cualquier sal BA de un ácido débil HA y un base fuerte BOH es debida a la hidrólisis del anión -

del ácido, esta hidrólisis del anión puede ser representada por la ecuación:

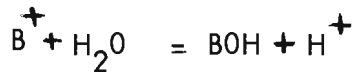


Para la cual, la constante de equilibrio K_h , otra vez - incluyendo la actividad del agua está dada por:

$$K_h = \frac{a_{HA} a_{OH^-}}{a_{A^-}}$$

Base débil con ácido fuerte.

En sales de esta clase el anión del ácido fuerte no sufrirá hidrólisis, el catión B^+ de la base débil sufrirá una hidrólisis de acuerdo con la reacción.

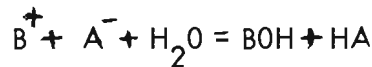


La constante hidrolítica está dada por:

$$K_h = \frac{a_{BOH} a_{H^+}}{a_{B^+}}$$

Acido débil con base débil.

Cuando la sal BA es el producto de la interacción del ácido débil HA y la base débil BOH, ambas, el catión y el anión se hidrolizan, la reacción es:



La acidez o basicidad de la solución se determina por - la fuerza del ácido o la base en este caso la constante se define por:

$$K_h = \frac{a_{BOH} a_{HA}}{a_{B^+} a_{A^-}}$$

4.9.- Efecto del ión común.

Si no hay formación de iones complejos que alteren el -

equilibrio la solubilidad de cualquier sal es menor en una solución conteniendo un ión común que en agua soluble.

La solubilidad de una sal S en la presencia de x moles por litro de ión común añadido puede entonces ser calculada, si la solubilidad de la sal en agua es conocida.

4.10.- Amortiguadores ácido básico y anfotérico.

Una solución amortiguadora es la que es resistente al cambio de pH bajo la adición de un ácido o un álcali, tales soluciones generalmente consisten de una mezcla de ácido débil y su sal (ácido conjugado), una sal de un ácido débil y una base débil también tienen acción amortiguadora.

4.11.- Indicadores y titulaciones ácido-base.

Un indicador ácido-base o un indicador ión hidrógeno es una sustancia la cual, dentro de ciertos límites, varía su color de acuerdo a la concentración del ión hidrógeno.

La titulación, es el proceso de adición de volúmenes medidos de una solución valorada, es decir de concentración conocida, a otra, la cual se va a investigar. El objetivo de una titulación es la adición de una cantidad valorada, químicamente equivalente, a la cantidad de la sustancia por determinar. La reacción puede ser: ácido-base, oxidación reducción, precipitación de una sal poco soluble, o cualquier otra cosa que sea prácticamente completa y que no produzca reacciones secundarias.

El peso equivalente de una sustancia es el peso que consume (acepta) o suministra (transfiere, pierde) una mol de cargas unitarias.

En las reacciones redox, el peso equivalente de agente oxidante es el peso que acepta una mol de electrones. Análogamente, el peso equivalente del agente reductor es el peso que pierde de una mol de electrones.

4.12.- Titulaciones, reducción-oxidación.

Varias sustancias que existen en diferentes estados de oxidación pueden ser transformadas de una manera análoga en un estado de oxidación más alto y tituladas con un agente reductor, o en un estado de oxidación más bajo y entonces ser tituladas con un agente oxidante. En todos estos casos la sustancia usada para la oxidación y reducción deben estar generalmente ausentes cuando se hace la titulación.

Para reducir se usan a menudo metales, amalgamas de metales y cloruro estanoso y más raramente ácido sulfhídrico y dióxido de azufre.

El exceso, de los dos últimos puede ser fácilmente eliminado por ebullición, pero son generalmente lentos en su acción reductora.

La relación entre el potencial de electrodo de un metal y la concentración del ión metálico se da por:

$$E = E_0 + \frac{0.60}{n} \log [M^{n+}]$$

donde el metal es usado como un agente reductor, la concentración del ión metálico aumenta claramente la reacción con un oxidante y por lo tanto el potencial de oxidación del metal se incrementa.

FISICOQUIMICA III
(262Q08)

II META DEL CURSO

En este curso se estudian los conceptos fundamentales relacionados con:

- a) Teoría cinética molecular.
- b) Sistemas en desequilibrio.
- c) Equilibrio de fases.

La Fisicoquímica III permite que el alumno desarrolle su capacidad de análisis, observación, síntesis, capacidad para jerarquizar, para establecer analogías y para desarrollar la creatividad.

III PROGRAMA DEL CURSO

1.- ASPECTO MACROSCOPICO DE SISTEMAS EN EQUILIBRIO.	<u>HORAS</u>
INTRODUCCION AL EQUILIBRIO DE FASES.	12

- 1.1.1.- Criterios para definir un estado de equilibrio.
- 1.1.2.- Definiciones de sistema, fase, número de componentes y variancia o grados de libertad.
- 1.2.1.- Regla de las fases de Gibbs.
- 1.2.2.- Equilibrio de fases en sistemas de un componente.
- 1.2.3.- Equilibrio de fases: líquido-vapor, sólido-líquido, sólido-vapor, sólido-líquido-vapor. Sistema -- agua como ejemplo.
- 1.3.1.- Presión de vapor.
- 1.3.2.- Dependencia de la presión de vapor respecto de la temperatura.
- 1.3.3.- Ecuación de Clausius-Clapeyron.
- 1.3.4.- Sistemas de dos componentes. Ley de Raoult.
- 1.4.- PROPIEDADES COLIGATIVAS.
- 1.4.1.- Descenso de la presión de vapor.
- 1.4.2.- Elevación del punto de ebullición.

1.4.3.- Abatimiento del punto crioscópico.	
1.4.4.- Presión osmótica.	8
2.- ASPECTO MICROSCOPICO DE LOS SISTEMAS	15
2.1.- TEORIA CINETICA DE LOS GASES.	
2.1.1.- Fundamentos del modelo Físico.	
2.1.2.- Velocidad media.	
2.1.3.- Velocidad cuadrática media .	
2.1.4.- Colisiones moleculares.	
2.1.5.- Distribución de las velocidades moleculares.	
2.2.1.- Teoría de la equipartición de la energía.	
2.2.2.- Relación de Boltzmann.	
2.2.3.- Mecánica estadística de sistemas muy pequeños.	
2.2.4.- Factor de Boltzmann y funciones de partición.	
2.3.1.- Teoría molecular de la energía térmica y capacidad calorífica.	
2.3.2.- Contribuciones rotacionales, vibracionales y - translacionales.	
2.3.3.- Aproximación de Dulong y Petit.	
2.3.4.- Teoría de Einstein Debye.	
3.1.- <u>Teorema de Nernst o tercera ley de la termodinámica.</u>	5
3.1.1.- Postulado de Nernst.	
3.1.2.- Postulado de Planck.	
3.2.1.- Consecuencias de la tercera ley.	
3.3.1.- Cálculo de entropías absolutas a partir de la - tercera ley.	
4.- SISTEMAS FISICOQUIMICOS EN DESEQUILIBRIO.	13
4.1.- CINETICA QUIMICA.	
4.1.1.- Velocidad de reacción.	
4.1.2.- Orden y molecularidad.	
4.1.3.- Constante de velocidad de reacción.	

IV CONOCIMIENTOS PREVIOS DEL ALUMNO.

Cursos introductorios de Química y Física y Matemáticas a nivel preparatoria.

V CREDITOS. (NO VIGENTES)

Teoría: 4 horas semanales.

Problemas: una hora semanal.

Trabajo de laboratorio: 2 horas semanales.

VI PROBLEMAS.

Deberán ser representativos del programa del curso, procurando que ilustren los aspectos conceptuales fundamentales.

VII PRACTICAS. (NO VIGENTES)

Se ha seleccionado un conjunto de experiencias elementales representativas de los conceptos fundamentales:

- 1.- Demostración de la Ley de Boyle Mariotte.
- 2.- Demostración de la Ley de Charles.
- 3.- Determinación del peso molecular de un líquido volátil.
- 4.- Determinación del número de Avogadro.
- 5.- Demostración de la primera Ley de Termodinámica.
- 6.- Calor de fusión del hielo.
- 7.- Calor de neutralización.
- 8.- pH y constante de la disociación.
- 9.- Solubilidad y producto de solubilidad.

VIII METODOS DE ENSEÑANZA.

Exposición oral.

Lectura de artículos.

IX BIBLIOGRAFIA MINIMA.

- 1.- ADAMSON, Understanding Physical Chemistry. Benjamin (1964).
- 2.- BARROW. Physical Chemistry. MacGraw Hill (1966)

3.- BENT. H. A. The Second Law. Oxford University Press, - N. Y. (1965).

4.- MORRE W. J. Physical Chemistry. Longmans. (1966).

X EVALUACION DE APROVECHAMIENTO.

Se suelen efectuar 3 ó 4 exámenes parciales durante el curso.

Los cambios en el programa vigente son:

V CREDITOS.

Teoría: 3 horas semanales

Experiencia de Cátedra y/o Problemas: una hora semanal. (NO OBLIGATORIA)

Por lo que la materia, ahora, tiene 6 créditos únicamente.

VII PRACTICAS (NO)

EXPERIENCIAS DE CATEDRA. (1o. semestre de 1975)

- 1.- Equilibrio de fases
- 2.- Diagrama de fases (sistema líquido-líquido)
- 3.- Mezcla Eutéctica Orgánica.
- 4.- Demostración cualitativa de la Ley de Raoult.
- 5.- Descenso del punto de fusión. Propiedades coligativas.
- 6.- Teoría cinética de los gases
- 7.- Modelo cinético del equilibrio líquido-vapor. Difusión de gases.
- 8.- Dependencia del factor energético y entrópico con la temperatura.
- 9.- Cinética Química (velocidad de reacción)
- 10.- Efecto de la concentración sobre la velocidad de reacción.
- 11.- Formación de un compuesto intermedio.

1.- ASPECTO MACROSCOPICO DE SISTEMAS EN EQUILIBRIO. INTRODUCCION AL EQUILIBRIO DE FASES.

1.1.1.- Criterios para definir un estado de equilibrio.

A partir de la ecuación de definición $G = H - TS$, siendo G , la energía libre; H , la entalpía; T , la temperatura y S , la entropía de un sistema. Además, la entalpía la definimos mediante la relación $H = E + PV$, donde; E es la energía interna y PV es el producto presión por volumen. Diferenciando G , e igualando a cero, tenemos:

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT = 0$$

Dada esta ecuación diferencial, tendremos nuestro criterio del equilibrio, según las restricciones del sistema, siendo:

a) $dS = 0$ para E, V , constantes.

b) $dA = 0$ para T, V , constantes*

recuérdese que A , es función trabajo, definida por la ecuación - - $A = E - TS$ (Fisicoquímica II Sección 3.4).

y c) $dG = 0$ para T, P , constantes.

1.1.1.- FISICA.

Analicemos la ecuación diferencial, con la cual se - norma el criterio para el equilibrio.

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT = 0$$

a) cuando las restricciones son E, V , constantes, sabemos que la dE, PdV , ambos términos son cero, quedándonos la expresión diferencial,

$$dG = VdP - TdS - SdT = 0$$

si nosotros ponemos como condición que $dS = 0$ entonces, tendremos:

$$dG = VdP - SdT = 0$$

pero esta ecuación diferencial es obviamente cero, ya que de Fisicoquímica II Sección 4.3., tenemos:

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

Que resulta de diferenciar parcialmente con respecto a la temperatura $dG = VdP - TdS$ lo que nos indica que si la $dS = 0$, entonces, no sólo el término $-TdS = 0$, sino que también los términos VdP y SdT son cero.

b) Cuando T, V , son constantes, entonces la ecuación diferencial $dG = 0$, queda:

$$dG = dE + VdP - TdS = 0$$

sabiendo por ley de los gases que si T y V son constantes, entonces P también lo es, por lo que el término $VdP = 0$. Por lo tanto, como $A = E - TS$, tendremos el equilibrio cuando tengamos como condición que $dA = 0$, ya que $dE - TdS$ serán cero.

c) Cuando, T, P , sean constantes, entonces la ecuación diferencial $dG = 0$, queda:

$$dG = dE + PdV - TdS = 0$$

ahora, si T y P son constantes, por ley de los gases V también es constante, por lo que,

$$dG = dE - TdS = 0$$

en éste caso, en donde el proceso puede tener un cambio en la energía, éste deberá de ser contrareestado por un cambio en la entropía $-dS$ y nuestro criterio de equilibrio será cuando,

$$dG = 0$$

1.1.2.- Definiciones de sistema, fase, número de componentes y variancia o grados de libertad.

En los temas 1.1 y 1.2 de Físicoquímica II y su relación con Física fueron tratados ampliamente, aunque, recordemos:

Se le llama fase, a la parte de un sistema que en su totalidad es uniforme, considerado Física y Químicamente.

El número de componentes se define, como, el menor número de especies químicas diferentes e independientes, necesarias para describir la composición de cada una de las diferentes-fases del sistema.

Algunos matices específicos se requieren cuando el sistema abarca sustancias que están en equilibrio unas con otras, pero debe quedar bien claro al observar estos equilibrios que si se especifica la presencia de cualesquiera dos especies, la presencia de los restantes queda determinada por las ecuaciones de equilibrio que puedan formularse. Los equilibrios físicos y químicos son dinámicos.

El número de grados de libertad de un sistema se define como el menor número de variables intensivas que es necesario determinar para fijar los valores de todas las demás variables -intensivas (Φ).

1.1.2.- FISICA.

Habíamos explicado anteriormente en Fisicoquímica II Sección 1.1 y 1.2, la relación de sistema con el espacio y el tiempo de igual manera lo referente a las fases.

Con respecto al número de componentes hay semejanza con la Mecánica cuando se trata el número de partículas de un sistema.

Por otra parte el número de grados de libertad también lo tienen las partículas o masas puntuales, por ejemplo:

Se dice, que una masa puntual tiene un grado de libertad si su movimiento se restringe a una línea recta; dos grados de libertad si su movimiento es en un plano o una superficie curva, etc.

A veces los cuerpos se pueden considerar como partículas porque sus dimensiones son despreciables con los que se involucran como es el caso de un avión en la pantalla de un radar. Otras veces, se refiere uno a su centro de masa y en forma muy -

general se puede decir que todo movimiento de un cuerpo se puede reducir a una traslación de su centro de masa y a una rotación con respecto al centro de masa.

1.2.1.- Regla de las fases de Gibbs.

La regla de las fases de Gibbs nos dice, que el número de grados de libertad (Φ) que tenemos en un sistema de C componentes y F fases está dada por la relación

$$\Phi = C - F - 2$$

1.2.1.- FISICA.

En el caso de la Mecánica, podemos también expresar una relación para el número de grados de libertad mediante.

$$f = 3n - r$$

en donde, f = grados de libertad, n = número de partículas y r = restricciones del sistema.

Por ejemplo: Un péndulo, se considera moviéndose en un plano y a una distancia fija a un punto. Entonces.

$$f = 3n - r \quad \therefore \quad f = 3(1) - 2 = 1$$

$$f = 1$$

Si al mismo péndulo lo fijo a moverse en línea recta, tenemos:

$$f = 3(1) - 1 = 2$$

1.2.2.- Equilibrio de fases en sistemas de un componente.

El comportamiento de las fases en sistemas de un componente como función de la presión y la temperatura, puede estudiarse en forma adecuada, representando con diagramas (de presión contra -

temperatura) obtenidos de experimentos y de donde la interpretación de los diagramas resultantes conducirá al conocimiento del equilibrio del sistema.

1.2.3.- Equilibrio de fases: líquido-vapor, sólido-líquido, sólido-vapor, sólido-líquido-vapor. Sistema agua como ejemplo.

A base de interpretación de diagramas, diagramas tipo, ejemplos, etc.

1.3.1.- Presión de vapor.

La presión de vapor de los líquidos es una propiedad muy adecuada para estudiar el equilibrio entre el vapor y el líquido y se mide experimentalmente por diversos métodos.

1.3.1.- FISICA.

Sabemos que la presión es la fuerza por unidad de área, por tanto, la presión de vapor, es la fuerza por unidad de área que ejercen las moléculas de líquido a cualquier temperatura para salir del seno del líquido y por medio de interacciones ejercer una presión sobre el líquido.

Dado que la temperatura es una medida macroscópica de la energía cinética promedio de las moléculas, algunas de estas moléculas pueden tener una energía mayor y otras menor que este valor promedio.

Por lo que a cualquier temperatura algunas de estas moléculas pueden adquirir suficiente energía para vencer las fuerzas de atracción de las moléculas vecinas y escapar fuera del líquido.- O sea, para cada temperatura una fracción de las moléculas que chocan pueden tener poca energía cinética o disiparla a consecuencia del choque con la superficie de forma que se unirá a la fase líquida, en lugar de volver otra vez al vapor.

Estos procesos opuestos de evaporación y condensación para cada temperatura de un líquido, conducen a un estado de equilibrio caracterizado por la presión de vapor.

1.3.2.- Dependencia de la presión de vapor respecto de la temperatura.

Termodinámicamente encontramos en el equilibrio para 1 mol de líquido y 1 mol de vapor que

$$dG_{liq} = dG_{vap}$$

como $dG = VdP - SdT$

$$V_{liq} dP - S_{liq} dT = V_{vap} dP - S_{vap} dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{vap} - S_{liq}}{V_{vap} - V_{liq}}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{como } \Delta S = \frac{\Delta H_{vap}}{T}$$

$$\left[\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T (V_{vap} - V_{liq})} \right]^*$$

En la ecuación diferencial* anterior se ve claramente la dependencia de la presión con la temperatura.

1.3.3.- Ecuación de Clausius - Clayperon.

Haciendo ciertas transformaciones a la ecuación anterior*, tenemos al multiplicar por $P\Delta V$ y dividir entre RT en numerador y denominador que:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T (V_{vap} - V_{liq})} \cdot \frac{P\Delta V}{RT} \quad (\text{para 1 mol } P\Delta V = RT)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap} P}{RT^2}$$

en forma diferencial

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} dT$$

$$d(\ln P) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} d(1/T)$$

$$\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}$$

integrando y tomando logaritmo de base 10.

$$\log P = \left[- \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} \right] + \text{const.}$$

1.3.2. y 1.3.3.- FISICA.

Sobre la base Física (molecular) que expresamos en la Sección 1.3.1. Sólo pueden escapar aquellas moléculas que adquieren cierta cantidad de energía, que es suficiente para superar las fuerzas de atracción de las moléculas vecinas. La fracción de moléculas de líquido que tienen energía superior a esta cantidad será proporcional a una función tipo Boltzmann. (Sección 2.2.2).

$$e^{-G/RT} \quad e^{-(\text{energía}/RT)}$$

Por lo que es lógico, que la presión de vapor esté representada por una relación de la forma:

$$P \propto e^{-(\text{energía}/RT)}$$

como lo es la ecuación de Clausius - Clap.

$$(\text{tome log}) \quad \ln P = - \frac{\text{energía}}{RT} + \text{constante.}$$

1.3.4.- Sistemas de 2 componentes. Ley de Raoult.

Para un sistema de dos componentes en el equilibrio líquido-vapor ó equilibrio en fases, tendremos que servirnos de la Ley de Dalton y la Ley de Raoult. Suponiendo los componentes A y B expresemos:

$$\left. \begin{array}{l} P = P_A + P_B \quad \text{Ley de Dalton} \\ P_A = X_A P_A^\circ \\ P_B = X_B P_B^\circ \end{array} \right\} \text{Ley de Raoult} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} P = P_A + P_B \\ P_A = X_A P_A^\circ \\ P_B = X_B P_B^\circ \end{array}} \right\} \text{Leyes ideales.}$$

Para propiedades termodinámicas.

$$\Delta G_{\text{mezcla}} = RT X_A \ln \frac{P_A}{P_A^\circ} + RT X_B \ln \frac{P_B}{P_B^\circ}$$

$$\Delta S_{\text{mezcla}} = \frac{\Delta H_{\text{mezcla}} - \Delta G_{\text{mezcla}}}{T}$$

$$\text{Para disoluciones ideales} \left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{\text{mezcla}} = 0 \\ \Delta S_{\text{mezcla}} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \end{array} \right.$$

La fuerza directriz de la mezcla espontánea de los dos componentes para formar una disolución ideal, es el factor entrópico en lugar de el factor energético o entálpico.

1.4.- Propiedades Coligativas.

Las propiedades coligativas son las propiedades que se asocian con, o dependen solamente del número de partículas de soluto, (coligar significa asociar o unir a algo) tales como, el descenso de la presión de vapor, la elevación del punto de ebullición, el descenso del punto de congelación, y la presión osmótica.

1.4.1.- Descenso de la presión de vapor.

Con una visión conjunta de los diagramas de presión de vapor-composición para todos los tipos de disoluciones diluídas-ideales y no ideales, se observa que es posible hacer una generalización para todas las disoluciones diluídas.

Uno de esos aspectos comunes, es que, la presión de vapor del disolvente cumple con la ley ideal o ley de Raoult. (Sección 1.3.4).

Al estudiar las disoluciones diluídas, es conveniente utilizar el término "soluto", para el componente que interviene en menos cantidad, y "disolvente" para el que está presente en mayor cuantía.

Considérese entonces, un soluto no volátil B en un disolvente A. La presión de vapor \underline{P} de la disolución será igual a la presión de vapor del componente A. Si la presión de vapor de A puro, esto es, para una disolución infinitamente diluída, se representa por P^0 , la ley de Raoult conduce a

$$P = X_A P^0$$

$$\text{ó } \ln P = \ln X_A + \ln P^0$$

Para una variación infitesimal de X_A se produce una variación en X_B , que puede formularse como:

$$d(\ln P) = d(\ln X_A) \text{ ó } d \ln P = \frac{dX_A}{X_A} = - \frac{dX_B}{X_A}$$

En las disoluciones diluídas la fracción molar X_A de A se aproxima siempre a la unidad y la ecuación se puede establecer como:

$$d \ln P = - d X_B$$

$$X_A \rightarrow 1$$

Como se ve el descenso de la presión de vapor se ha comprobado que depende tan sólo de la fracción molar del soluto, -- aunque experimentalmente no sea fácil utilizar este resultado.

1.4.2.- Elevación del punto de ebullición.

El punto de ebullición es la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido iguala la presión externa, que normalmente es la presión atmosférica. Al disolver un soluto no volátil, que de acuerdo con la ley de Raoult produce un descenso de la presión de vapor del disolvente, será necesario calentarlo a una temperatura más elevada, para que la disolución alcance una presión de vapor igual a la presión externa. Por lo tanto, usando la relación anterior encontrada para el descenso de la presión y la ecuación de Clausius - Clapeyron, tenemos:

$$\frac{d(\ln P)}{dT_{eb}} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT_{eb}^2}$$

Debido a que el descenso de presión de vapor se compensa con el aumento de la temperatura.

$$\left[d(\ln P) \right]_{\text{solute}} - d(\ln P)_{\text{temp}} = 0$$

$$\therefore dT_{eb} = \frac{RT_{eb}^2}{\Delta H_{vap}} dX_B$$

La fracción mol expresada en forma de molalidad es:

$$X_B = m/n_A$$

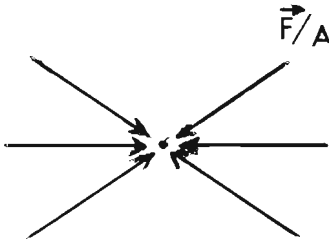
$$\text{donde } \Delta T_{eb} = \left[\frac{RT_{eb}^2}{n_A \Delta H_{vap}} \right] \cdot m \text{ (molalidad)}$$

Constante de la K_{eb} , constante ebulloscópica, elevación del punto de ebullición.

1.4.2.- FISICA.

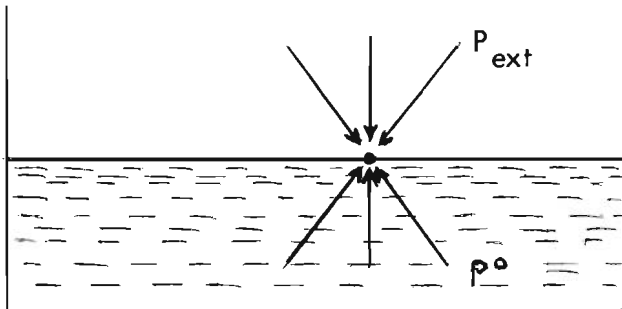
En esta sección de Fisicoquímica, definimos que el punto de ebullición, es la temperatura a la cual, la presión de vapor de líquido iguala a la presión externa.

La presión se define, como la fuerza aplicada por - unidad de área, siendo la fuerza una cantidad vectorial y el área - un escalar, tendríamos que la presión es una cantidad vectorial, pe- ro realmente, la presión en un punto determinado, es la fuerza -- aplicada en todas direcciones por unidad de área, o sea,



la presión es lo que en Matemáticas se llama o se define como un tensor, siendo, por supuesto un caso particular de tensor de orden - cero ó uno, un campo escalar o vectorial.

Entendido, a lo que se le llama presión, en el caso del punto de ebullición; la presión de vapor y la presión externa se igualan, diagramáticamente, tenemos:



1.4.3.- Abatimiento del punto crioscópico.

Como en el caso anterior (Sección 1.4.2) para la temperatura de fusión, tenemos.

$$dT_f = - \frac{R T_f}{\Delta H_f} dX_B$$

siendo $\Delta H_f = \Delta H_{\text{sub}} - \Delta H_{\text{vap}}$

y si se expresa X_B en molalidad, tenemos:

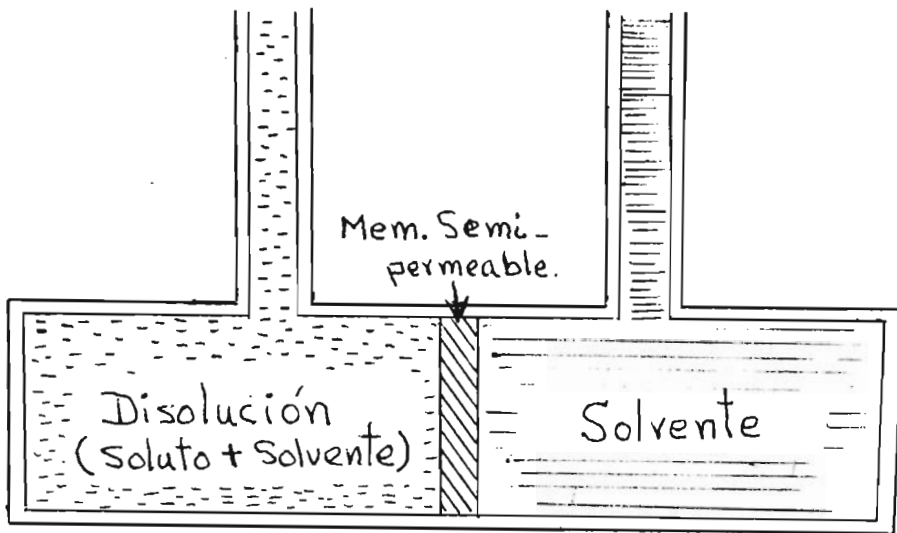
$$\Delta T_f = - K_f m$$

donde K_f = constante del descenso del punto de congelación o constante crioscópica.

1.4.4.- Presión Osmótica.

El fenómeno de la ósmosis, depende de la existencia de membranas semipermeables, éstas son de formas variadas, pero todas ellas se caracterizan por el hecho de permitir que un componente de la disolución pase a través de las mismas, mientras impide el paso del otro componente.

Todo aparato usado para estudiar cuantitativamente la ósmosis consta de una membrana permeable al disolvente e impermeable al soluto, por medio de la cual se separa una disolución de su disolvente puro. Cuando estos dispositivos están preparados, se comprueba que existe una tendencia natural a que el disolvente fluya a través de la membrana, desde el recipiente donde se encuentra puro, al recipiente interior, que contiene la disolución. A esta tendencia se opone la sobrepresión que se aplica en la cámara donde está la disolución. Este exceso de presión que actúa sobre la disolución y que produce el equilibrio, se llama presión osmótica. (π)



Programa esquemático de los aparatos usados para determinar la presión osmótica de una solución.

2.- ASPECTOS MICROSCOPICOS DE LOS SISTEMAS.

2.1.- Teoría cinética de los gases.

La teoría cinética de los gases, es la teoría Física, que trata a los gases compuestos de partículas (moléculas o átomos)- a los cuales se les aplica las leyes de la Mecánica y de la Mecánica Estadística, por lo que en este tema, sólo desarrollaremos de una manera breve y sintetizada, pero recalcando la importancia de conocer algo de la Mecánica para una fácil comprensión y entendimiento.

2.1.1.- Fundamentos del modelo Físico.

Los fundamentos del modelo son ciertas idealizaciones con las cuales se puede trabajar teóricamente y llegar a resultados suficientemente parecidos a los hechos experimentales.

Las bases del 1o. modelo que vamos a considerar son:

1) Un gas está formado por un gran número de partículas o moléculas, que son pequeñas en comparación con las distancias que las separan y el tamaño del recipiente.

2) Las moléculas están moviéndose permanentemente.

3) Las colisiones entre las moléculas o entre las moléculas y las paredes del recipiente, son perfectamente elásticas.

2.1.2.- Velocidad media.

Siguiendo el descubrimiento del equivalente mecánico del calor. Joule intentó ver si la presión de un gas, podría ser explicada asumiendo que el gas estaba formado de moléculas cuyo promedio de velocidades es \bar{v} y cuya masa es m , teniendo:

$$p\mathcal{V} = (1/3) n' m \bar{v}^2$$

$$p = (1/3) N m \bar{v}^2$$

donde:

p = presión

\mathcal{V} = volumen específico.

n' = número de moléculas en

$N = n'/\mathcal{V}$

El valor medio de cualquier magnitud, es costumbre representarlo poniendo un trazo sobre el símbolo que representa esta magnitud. Téngase en cuenta, que la suma vectorial de las velocidades medias de las partículas será cero, puesto que, la magnitud es la misma y las direcciones se cancelan. En cambio, el cuadrado de la velocidad representa tan sólo el cuadrado de la magnitud, y cada una de las n' moléculas contribuye a la presión del gas de acuerdo con el valor medio de la velocidad (\bar{v}^2).

2.1.3.- Velocidad cuadrática media.

La ecuación a la que llegó Joule, puede ser transformada como sigue:

$$pV = (1/3) n' m \bar{v}^2 = RT$$

puesto que al relacionar resultados empíricos, sabemos que para 1 mol de cualquier gas, la ley de los gases,

$$\text{Se expresa: } pV = RT$$

De la Mecánica Clásica sabemos que la energía cinética está definida por la relación

$$E_K = 1/2 m v^2$$

para una sola molécula, tendríamos $E_{K_i} = 1/2 m \bar{v}^2$ y para n' moléculas $E_K = 1/2 m \bar{v}^2 n'$

$$RT = \frac{2}{3} E_K = 1/2 n' m \bar{v}^2$$

$$\therefore T = \frac{2}{3} \cdot \frac{E_K}{R}$$

La temperatura, es una medida macroscópica de la energía cinética de traslación de las moléculas.

Por otra parte si $n' m = M$ peso molecular gramo.

$$RT = \frac{1}{3} M \bar{v}^2$$

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \frac{3RT}{M} = C$$

la cual llamaremos velocidad cuadrática media ($\sqrt{\bar{v}^2}$), significando -- que de cada velocidad, se ha de tomar su valor elevado al cuadrado, -- se han de promediar los cuadrados de estas velocidades, y se toma la raíz cuadrada de este valor medio. Esta forma de definirla, conduce a un resultado que es diferente de la velocidad media (\bar{v}), pero diferente tan solo en un 10%. Experimentalmente, este valor, es la velocidad media efectiva, (véase inciso 2.1.5., distribución de velocidades moleculares, gráfica).

2.1.4.- Colisiones Moleculares.

Los razonamientos cinético-moleculares anteriores, no tomaron en cuenta las colisiones moleculares, la deducción de Joule se basó en la idea de que las moléculas rebotan una y otra vez entre las paredes del recipiente, pero en realidad, una molécula puede chocar muchas veces con otras moléculas al atravesar el recipiente, aunque se puede demostrar, sin dificultad, que estos choques no afectan la validez del razonamiento seguido, del valor de la presión del gas en un cierto volumen.

Al analizar los choques moleculares, dentro de un recipiente, la idea simple, con la cual, se puede obtener cierta información, es la de considerar a las moléculas esféricas, duras e incompresibles, de un cierto diámetro " σ " el cual se le denomina diámetro de colisión. Y pensar que los choques son perfectamente elásticos.

Con estas ideas, se puede analizar fácilmente que la trayectoria libre media, esto es, la distancia recorrida entre dos choques, es la longitud " L " y su valor se puede expresar por la relación.

$$L = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n'}$$

donde σ = diámetro de colisión.

n' = número de moléculas por cada cm^3

esta expresión fué deducida por Maxwell. La raíz de dos es el factor de corrección para considerar una velocidad relativa media de la molécula cuando esta tiene una velocidad v y sus direcciones son perpendiculares.

Si consideramos el caso de dos gases diferentes, tendremos n'_1 moléculas por cada cm^3 de diámetro σ_1 y n'_2 moléculas por cada cm^3 de diámetro σ_2 para cada uno de los gases. Por lo tanto, la expresión del recorrido libre medio, es:

donde $L_{12} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n'_1 \sigma_1^2 + \pi n'_2 \sigma_2^2} \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2}{v_1}}$ velocidad me

dia de las moléculas para cada uno de los gases. $\sigma_A = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$

El primer término, indica los choques de las moléculas 1 con ellas mismas y el segundo término, el choque de las moléculas 1 y con las moléculas 2 .

Se determina también el número de choques que por segundo realizan las moléculas de un gas. Se le acostumbra denotar por Z_1 y su relación es:

$$Z_1 = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{V} n^1$$

Al número de choques por segundo y por cada cm^3 se representa por Z_{11} y su expresión

$$Z_{11} = \frac{\sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{V} n^1{}^2}{2}$$

El factor $1/2$ se introduce para evitar que cada choque se cuente dos veces:

2.1.5.- Distribución de las velocidades moleculares.

Anteriormente, habíamos manejado a la velocidad - como un valor promedio de un gran número de partículas en un volumen dado. Ahora, analizaremos las velocidades individuales de las moléculas, para lo cual pensemos en un principio, que las moléculas tienen la misma velocidad; como el tipo de choques va a ser muy diferente, van a sufrir una redistribución para cualquier instante después, en el cual, habrá moléculas que tendrán una velocidad muy cercana a cero, mientras que otras, como un resultado de varios choques acumulativos, tengan 4 ó más veces la velocidad promedio o inicial.

Para obtener la ley de distribución de las velocidades moleculares, Maxwell y Boltzmann asumieron los siguientes postulados:

1) Que el número de moléculas sea muy grande para - que las velocidades sean representativas.

2) Que las moléculas choquen por suficiente largo tiempo, para que puedan alcanzar su estado de equilibrio.

3) Asumir que los choques son perfectamente elásticos.

4) Por simplicidad, las moléculas sean esféricas.

A partir de estos postulados y en base de las condiciones de equilibrio, Boltzmann, en una deducción independiente de Maxwell, encontró que:

$$N_{dv} = \left[\frac{4N}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \right] e^{-V^2/\alpha^2} \sqrt{2} dV \quad \text{--- (1)}$$

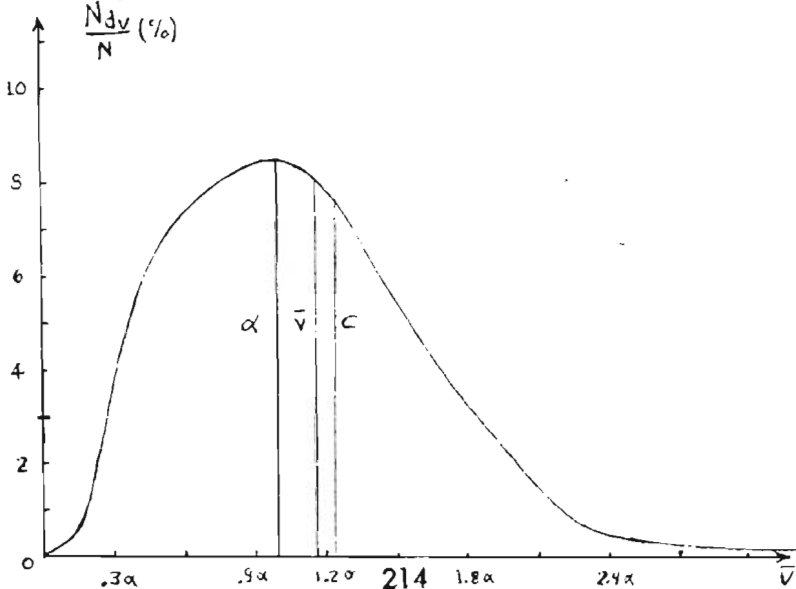
donde $\frac{dn}{n} = N_{dv} =$ Número de moléculas que tiene velocidades entre V y $V + dV$

$N =$ Número de moléculas totales.

$\alpha =$ Velocidad más probable.

$V =$ Velocidad de las moléculas.

Esta relación (1) puede visualizarse al graficar N_{dv}/N como ordenadas, tomando los valores de V en términos de α como abscisas:



En el estudio de los gases, consideraremos tres velocidades, llamadas, velocidad más probable (α), velocidad media (\bar{V}) y velocidad efectiva (C) (véase inciso 2.1.3.).

Otras formas de la relación (1) son:

a) Tomando en cuenta que las velocidades pueden tener 3 direcciones, se hace un razonamiento similar, entre u y u^2 a lo largo del eje X, entre v y v^2 a lo largo del eje Y, y entre w y w^2 a lo largo del eje Z. Utilizando también otras relaciones encontradas anteriormente, las cuales son:

$$m \bar{v}^2 / 2 = 3/2 \cdot \frac{R}{n} \cdot T = 3/2 kT$$

en donde $k =$ constante de Boltzmann

$$y C = \sqrt{\bar{v}^2}$$

obtenemos:

$$\frac{dn}{n} = N_{dc} = 4 \pi N \left(\frac{m}{2 \pi kT} \right)^{3/2} C^2 e^{(-mC^2/2kT)} dc \quad (2)$$

b) Ahora, utilizando h , la constante de Planck, para la cuantización de la energía.

$$\frac{dn}{n} = N_{dc} = 4 \pi N \left(\frac{hm}{\pi} \right)^{3/2} C^2 e^{-hmc^2} dc \quad (3)$$

A las relaciones (1), (2), y (3) se les denomina ley de distribución de velocidades de Maxwell-Baltzmann.

2.2.1.- Teoría de la equiparticipación de la energía.

Asumiento $P_1 = P_2$ para una mezcla de 2 gases los cuales tendrán:

$$P_1 = (1/3) N_1 m_1 \overline{V_1}^2$$

$$P_2 = (1/3) N_2 m_2 \overline{V_2}^2$$

Si suponemos ahora un mismo volumen y una misma temperatura, podremos igualar

$$N_1 m_1 \overline{V_1}^2 = N_2 m_2 \overline{V_2}^2$$

pero por Avogadro sabemos que $N = N_1 = N_2$

$$\therefore 1/2 m_1 \overline{V_1}^2 = 1/2 m_2 \overline{V_2}^2$$

En otras palabras, la energía cinética promedio E_{K1} de un tipo de moléculas es igual a E_{K2} de otro tipo de moléculas a presión, temperatura y volumen constantes.

Esta es una de las maneras en que se establece el teorema de la equipartición de la energía, teorema fundamental de la teoría cinética de los gases.

Es esencial ver que en nuestras consideraciones no se habla de las moléculas individualmente, las cuales difieren muchísimo en sus velocidades. En el promedio, cuando hay suficientes moléculas, no solamente son iguales los valores promedios de las energías, si no, las velocidades son igualmente divididas en tres ejes a lo largo del movimiento de translación, y donde ocurren rotaciones y vibraciones, de diversos tipos cada grado de libertad de rotación o vibración participa igualmente en la distribución.

2.2.2.- Relación de Boltzmann.

La relación de Boltzmann es la manera en que él establece su ley de distribución de energías que lleva su nombre y la cual demuestra, como un gran número de partículas se distribuye sobre una serie de niveles de energía permitidos.

De acuerdo con Boltzmann la relación del número de partículas n_i que tienen la energía \mathcal{E}_i comparado con el número de partículas n_0 que tienen la energía \mathcal{E}_0 puede formularse

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{- (\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_0) / kT}$$

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{- \Delta \mathcal{E}_i / kT}$$

2.2.3.- Mecánica estadística de sistemas muy pequeños.

No es necesaria una definición completa de lo que se entiende por probabilidad, en principio, veremos solo un ejemplo que permita calcular las probabilidades de 4 monedas colocadas en una caja. Cuando se agita la caja que contiene las monedas, debe tenerse en cuenta, que cada moneda tiene igual tendencia a dejar hacia arriba su "sol" ó su "águila". El número de véces, y por tanto la probabilidad de que aparezcan 1, 2, 3 ó 4 soles se calcula en forma del número de ordenaciones, o sea,

	Número de ordenaciones.
$\frac{4}{0}$ Soles, <u>cero</u> águilas	1
$\frac{3}{1}$ soles, <u>una</u> águila	4
$\frac{2}{2}$ soles, <u>dos</u> águilas	6
$\frac{1}{3}$ soles, <u>tres</u> águilas	4
$\frac{0}{4}$ soles, <u>cuatro</u> águilas	1

La probabilidad de que aparezcan dos soles, por ejemplo, se ve que es seis veces mayor que la de que no aparezca ninguno.

Por tanto, el número de ordenaciones o combinaciones, estará dado por

$$C(n, r) = \frac{n!}{r! (n-r)!} \quad \begin{array}{l} n = \text{número de objetos} \\ r = \text{número de objetos que les su} \\ \text{ceda algo, determinadamente.} \end{array}$$

es decir, C (monedas, soles)

$$(4 \text{ monedas } 0 \text{ soles}) = \frac{4!}{0! (4-0)!} = \frac{4!}{4!} = 1$$

b) (monedas, soles)
dos soles

$$= \frac{4!}{2! (4-2)!} = \frac{4!}{2! 2!} = 6$$

La probabilidad matemática de un sistema está definido como el número de caminos distinguibles con los cuales el sistema pueda arreglarse. N moléculas pueden ser arregladas por N! (caminos), pero no todos estos arreglos son distinguibles (o diferentes, es decir, que no haya dos iguales, que no se repitan). Si, N₁ moléculas tienen todas las mismas energía E₁, los arreglos en el interior de este grupo, principalmente serán configuraciones indistinguibles. Similarmente para N₂ moléculas que tengan todas una energía E₂, habrá N₂! arreglos. El número total N! de arreglos concebibles debe entonces reducirse al producto N₁! N₂! N₃!.... cada uno de los números representa el número de caminos o maneras en las cuales ciertas moléculas en cada grupo de energía pueda ser arreglado. Entonces, la expresión que nos da el número de arreglos distinguibles o probabilidad P es

$$P = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

$$= N! \left(\sum_{i=1}^{\infty} N_i! \right)^{-1}$$

Con frecuencia es más útil el logaritmo de la probabilidad y para obtenerla usaremos la aproximación de Stirling $\ln X! \approx X \ln X - X$

$$\therefore \ln P = N \ln N - N - \left\{ \begin{array}{l} N_1 \ln N_1 - N_1 \\ N_2 \ln N_2 - N_2 \\ \dots \dots \dots \end{array} \right\}$$

o sea

$$\ln P = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i$$

2.2.4.- Factor de Boltzmann y funciones de partición.

I.- Factor de Boltzmann.

Se le llama factor de Boltzmann al factor kT , o al término $e^{-\epsilon_i/kT}$, que en la relación de Boltzmann o ley de distribución de Boltzmann juega un papel destacado para los niveles cuantizados.

De forma analoga, el factor kT se destaca en los sistemas clásicos, puesto que se comprueba que la energía cinética media de un gas para cada grado de libertad es $1/2 kT$ y para la energía de traslación en los 3 ejes es $3/2 kT$, de donde, k se suele definir como:

$$3/2 kT = 3/2 \frac{R}{n} T$$
$$\therefore k = R/n$$

Analizando, ahora, el factor exponencial veremos, que cuando la energía crece, el factor de Boltzmann decrece - - - ($e^{-\epsilon_i/kT}$). La energía se reparte entre las moléculas, como el dinero entre los hombres, "los pobres son muchos, los ricos pocos"

II.- Las funciones de partición.

A veces, es interesante reconocer que alguno de los niveles energéticos permitidos corresponden a más de un estado cuántico, y que estos niveles constan en realidad de dos, tres o más niveles superpuestos. Estos niveles múltiples, se dice, que tienen una multiplicidad o degeneración de 2, 3, 4 niveles.

La multiplicidad del nivel i , se representa generalmente como g_i . El nivel i , al que corresponden g_i estados cuánticos, estará g_i veces más poblado que si fuese un nivel simple. Por la existencia de estos niveles múltiples, la ley de distribución de Boltzmann establece en la forma más general.

$$N_i = g_i N_0 e^{-\epsilon_i/kT}$$

en donde Q , la función de partición se define como:

$$Q = \sum_{i=0} g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

Como es lógico en la práctica la determinación previa de la distribución completa de los niveles de energía, o sea, el realizar la suma antes indicada (función de partición) es imposible, en muchos casos, sobre todo, tratándose de sólidos y líquidos.

Sin embargo, es necesario advertir que la función de partición de las moléculas de un gas depende solamente del espaciado de los niveles de energía de la molécula, y es posible, en principio, calcularla de las relaciones que determinan la distribución de los niveles de energía de traslación, rotación, vibración y electrónica.

El significado cualitativo de la función es muy interesante, y puede lograrse sin dificultad. Un valor grande de Q se obtiene si las g son grandes y si los niveles energéticos están poco espaciados. Por tanto, se deduce que la función de partición es una medida de un número posible de niveles de energía, o sea, que mide la probabilidad del sistema.

2.3.1.- Teoría molecular de la energía térmica y capacidad calorífica.

En la práctica, es muy difícil, normalmente, calcular la energía y describir un sistema solo con la ecuación de Schrödinger y la ley de distribución de Boltzmann. Sin embargo, casi siempre es posible interpretar en grado suficiente a una molécula.

La energía contenida en una molécula, se estudia comparando la energía que tendría si estuviese en el estado cuántico permitido más bajo, o sea, en el llamado energía en el punto cero y la que tendría en cualquier estado activado, resultado de la ocupación de cualquier otro estado cuántico más elevado. Este exceso de -

energía se llama energía térmica porque, como la ley de Boltzmann demuestra, la ocupación de estados cuánticos de más alta energía depende de la temperatura del sistema. La energía en el punto cero, - por otro lado, es la energía que tiene la molécula en el nivel energético permitido más bajo y esta energía es independiente de la temperatura.

Existen cuatro clases diferentes bajo las cuales la - energía térmica de una molécula se puede presentar. Estos tipos de energía son:

- Energía de activación electrónica.
- Energía de vibración.
- Energía de rotación.
- Energía de traslación.

Por lo que en la sección siguiente (2.3.2) se estudian con detalle, exceptuando la primera.

Con respecto a la capacidad calorífica, ésta está - definida en función de la energía y la entalpia y una relación entre ambas por

$$C_v = \frac{dE}{dT} \quad C_p = \frac{dH}{dT} \quad C_p \approx C_v + R$$

2.3.2.- Contribuciones rotacionales, vibracionales y traslacionales. (referirse 2.2.1 y 2.2.4.)

Energía de Rotación.

Del mismo modo como ocurre con los objetos de tamaño corriente, la rotación de una molécula no lineal, puede estudiarse en función de su rotación alrededor de tres ejes perpendiculares. Cada una de estas rotaciones se puede considerar por separado en las direcciones X, Y, y Z. Las tres rotaciones constituyen tres - grados de libertad y, sobre la base de una energía cinética $1/2 RT$ por grado de libertad (Sección 2.2.1.) la energía de rotación será $3/2 RT$.

La energía de rotación de una molécula libre presenta un espaciado de niveles que es el más pequeño, después de las energías de translación. Como es muy difícil evitar la complejidad matemática que acompaña siempre a la ecuación de Schrödinger (vista en Físico--química I), cuando se aplica el cálculo de la energía de rotación de una molécula, es mejor en principio, abordar el problema considerando el movimiento de rotación sujeto a las leyes clásicas, esto es, en forma no cuantizadas y luego imponer las condiciones cuánticas de la misma forma como hizo Bohr en su estudio del átomo de hidrógeno.

La energía cinética sabemos que está dada por la siguiente relación: $E_K = 1/2 m v^2$, para un sistema en rotación será más--útil.

entonces;

la velocidad angular (ω) y el momento de inercia definidos como:

$$\omega = \frac{v}{r}; I = \sum m r^2$$

para lo cual $E_K = \sum 1/2 m v^2 = \frac{1}{2} \sum m \left(\frac{v}{r}\right)^2 r^2 = \frac{1}{2} I \omega^2$

Si es un sistema de partículas se define la masa reducida μ como $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ y entonces $I = \mu r^2$ para dos partículas

$$\therefore E_K = \frac{1}{2} \mu v^2$$

$$= \frac{1}{2} I \omega^2 \quad \text{en función de } I \text{ y } \omega$$

Al estudiar el giro de un electrón alrededor del núcleo de un átomo, su momento angular viene determinado por $I \omega$ y las --condiciones de Bohr seleccionan los momentos angulares permitidos -- que cumplen con la condición

$$I \omega = \frac{h}{2\pi} \cdot J, \text{ donde } J = 0, 1, 2, \dots$$

Esta limitación conduce a energías de rotación permitidas que valen:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot J^2 \quad \text{ó sea} \quad E = 1/2 I \omega^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{(I\omega)^2}{I}$$

El resultado correcto que se hubiese obtenido al resolver con rigor la ecuación de Sch, discrepa ligeramente, ya que es:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot J(J+1)$$

Así mismo, cuando una molécula tiene momento dipolar y puede intercambiar energía con la radiación, existe otra restricción que limita los tránsitos de rotación. Esta restricción que es un ejemplo de regla de selección se formula así

$$\Delta J = \pm 1$$

La ley de distribución de Boltzmann debe formularse ahora de forma que recoja explícitamente la multiplicidad de los niveles de rotación, esto es

$$N_J = (2J + 1) N_0 e^{-E_J/kT}$$

El espaciado entre estos niveles, para la mayor parte de las moléculas, es pequeño comparado con el valor a la temperatura ambiente de la energía kT . El espaciado de estos niveles puede determinarse espectroscópicamente, las longitudes de onda de radiación típica, que originan tránsitos entre estados de rotación son del orden de un centímetro y la energía es de $2 \cdot 10^{-16}$ erg, fuese un valor pequeño comparado con kT .

La poca separación entre los niveles energéticos permitidos hace pensar que, las restricciones cuánticas no son importantes - en su efecto sobre la energía media de rotación por grado de libertad. El resultado clásico para la misma esto es, $3/2 RT$ cal/mol para la -- energía de rotación o RT para las moléculas lineales, es válido.

Energía de Vibración.

La vibración de una molécula diatómica consiste en el movimiento de los átomos que se acercan y se alejan uno del otro. El enlace químico en este aspecto se comporta de forma muy parecida a - un resorte.

El movimiento vibratorio de una partícula, según la me-- cánica clásica, se deduce de la ley de Newton $F = ma$ y la ley de -- Hooke $F = kX$, tendremos entonces:

$$ma = m \frac{d^2 X}{dt^2} = kX.$$

la resolución de esta ecuación diferencial, puede realizarse sin dificul-- tad y se puede comprobar, que es:

$$X = A \text{ sen } \sqrt{\frac{k}{m}} t$$

donde A es una constante igual al valor máximo de X ; o sea es la am-- plitud de la vibración. Por tanto, el tiempo necesario para una osci-- lación o vibración es $2\pi\sqrt{m/k}$ y la frecuencia de la vibración esta -- rá dada por:

$$\nu \text{ clásica} = 1/2 \pi \sqrt{k/m}$$

cualquier cantidad de energía se puede suministrar al sistema y esta -- energía provoca solamente un cambio en la amplitud de la vibración.

La solución mecanocuántica, que se alcanza con la - - ecuación de Sch, difiere, sobre todo en que solo ciertos niveles de - energía de vibración están permitidos. Esto se calcula introduciendo -

la función de energía potencial dada por la ley de Hooke como: --
 $U = 1/2 k X^2$, en la ecuación de Sch monodimensional, y con las -
 soluciones de esta ecuación se encuentra que existe tan solo energía
 de vibración, cuando:

$$E_v = (v + 1/2) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{donde } v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\therefore E_v = (v + 1/2) h \nu \text{ clásica.}$$

Los estudios espectroscópicos demuestrn que radiacio-
 nes de longitud de onda 0.001 cm pueden llevar una molécula al -
 nivel energético inmediato superior. La energía de un cuanto de es-
 ta longitud de onda es de $2 \cdot 10^{-13}$ ergs, y el espaciado entre nive-
 les de energía de vibración resulta comparable con la energía kT . --

Las moléculas poliatómicas también están capacitadas
 para realizar vibraciones. En éstas de forma análoga, es buena --
 aproximación considerar que los enlaces químicos se comportan co-
 mo si fuesen resortes. Estos sistemas pueden vibrar en un número di-
 ferentes de formas cada una de éstas, llamadas "modos de vibra--
 ción", corresponden a un grado de libertad, y cada uno de estos --
 grados tiene una serie de niveles de energía permitidos que son aná-
 logos al de las moléculas diatómicas.

Los grados de libertad de un sistema son: 3 grados por
 la translación, 3 a los grados de libertad de rotación (2 si la molé-
 cula es lineal) y $3n-6$ a los grados de libertad de vibración siendo-
 n el número de átomos ($3n-5$ si la molécula es lineal).

Y éste será el número de diagramas de niveles de vi-
 bración en los que las moléculas se distribuyan de acuerdo con la -
 ley de Boltzmann.

Energía de translación. - Esta energía es la energía ci-
 nética de las moléculas ($1/2 m \sqrt{2}$) que en sección 2.2.4 vimos se-
 rá $1/2 RT$ para cada grado de libertad.

Por lo tanto, las contribuciones a la energía térmica son:

$$E - E_0 = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$$

$$\therefore E = E_0 + (3RT + E_{\text{vib}}) \quad \text{molec. no lineales.}$$

$$E = E_0 + (5/2 RT + E_{\text{vib}}) \quad \text{molec. lineales.}$$

2.3.3.- Aproximación de Dulong y Petit.

La primera ley general acerca de los valores de las capacidades caloríficas de los cristales fué establecida por Dulong y Petit, en 1819. Dulong y Petit comprobaron, mediante la utilización de estos datos, que los calores atómicos de los elementos sólidos (capacidad calorífica por átomo gramo), que son en su mayor parte los metales, tenían a la temperatura ambiente el valor casi constante de $6.3 \text{ cal/grad}_{\text{atom-gramo}}$.

La teoría cinética de los gases ofrece un esquema que -- permite dar una explicación, en principio, de este hecho experimental. La energía cinética media para los tres modos perpendiculares de vibración que tienen las partículas en una red cristalina debe ser $3/2 RT$ (para cada grado de libertad es $1/2 RT$). Además recuérdese (sección 3.2.2) que se supuso para la vibración una semejanza con un resorte y se utilizó la ley de Hooke. Entonces podemos dar como valor media de energía -- potencial el mismo valor de $3/2 RT$ y expresarlo como:

$$\begin{aligned} E_{\text{vib}} (\text{clásica}) &= E_K + E_p \\ &= 3/2 RT + 3/2 RT = \underline{\underline{3RT}} \end{aligned}$$

El calor atómico se obtiene, en realidad, derivando este resultado con relación a la temperatura. Así resulta estrictamente C_v , - pero como el trabajo de dilatación por grado de temperatura es solo una fracción muy pequeña de una caloría por mol, se puede establecer que:

$$C_p \cong C_v = \frac{dE}{dT} = 3 R$$

Estos cálculos indican que los calores atómicos han de ser de más 6 cal/grad átomo gramo, y que este valor debe ser aplicable a todos los cristales cuya red esté formada por átomos simples. Este cálculo indica además que el calor atómico debe ser independiente de la temperatura. Aunque solo aproximadamente, este resultado concuerda con los hechos conocidos al principio.

2.3.4.- Teoría de Einstein y Debye

Teoría de Einstein.

La regla de Dulong y Petit funciona a temperatura ambiente puesto que si la temperatura desciende el calor molar desciende y esto no era lo predicho por Dulong y Petit.

Con el desarrollo de la mecánica cuántica, se comprobó muy pronto que lo que había fallado, era admitir que cualquier clase de energía podía ser energía permitida de vibración. En 1907, Einstein demostró que si se asignaba una frecuencia de vibración para las vibraciones de las partículas que forman el cristal, y este movimiento vibratorio se interpretaba según el modelo cuántico, podían obtenerse por vía teórica resultados muy similares a los experimentales. Einstein admitía que era posible la existencia de un espaciado energético $E = h\nu$ para la energía de los modos de vibración de los átomos y de las moléculas.

El cálculo de la contribución al calor molar que corresponde a los modos de vibración, va a ser obtenido de la energía de vibración (sección 2.3.2)

$$E_{\text{vib}} = (v + 1/2) h \nu \quad \text{clásica} \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$$E_v = (v + 1/2) E$$

La energía de los niveles situados por encima del de más baja energía están determinados por:

$$E_v - E_0 = (v) (E) \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

De un total de N moléculas, no serán las que permanezcan en el nivel $v = 0$, n_1 , en el nivel -1 , y así sucesivamente. Entonces.

$$N = n_0 + n_1 + n_2 + \dots +$$

La ley de distribución de Boltzman permite establecer:

$$n_1 = n_0 e^{-E/kT} \quad n_2 = n_0 e^{-2E/kT}$$

La rotación se simplifica si se adopta o se hace un cambio de variable por medio de $X = \frac{E}{kT}$, con la cual

$$\begin{aligned} N &= n_0 + n_0 e^{-X} + n_0 e^{-2X} + \dots \\ &= n_0 (1 + e^{-X} + e^{-2X} + \dots) \end{aligned}$$

Estas series, cuyo valor será necesario conocer más tarde, se pueden sumar multiplicando los dos miembros por e^{-X} , con lo que se obtiene.

$$N e^{-X} = n_0 (e^{-X} + e^{-2X} + e^{-3X} + \dots)$$

Restando las dos últimas series resulta.

$$N (1 - e^{-X}) = n_0$$

La energía total de vibración de las N moléculas se obtiene ahora sumando los productos del número de moléculas que existen en cada nivel por la energía de ese mismo nivel, así:

$$\begin{aligned} (E - E_0)_{\text{vib}} &= n_1 (E) + n_2 (2E) + n_3 (3E) + \dots \\ &= n_0 E (e^{-X} + 2e^{-2X} + 3e^{-3X} + \dots) \end{aligned}$$

y si multiplicamos de nuevo por e^{-X} , obtenemos:

$$(E-E_0)_{\text{vib}} e^{-X} = n_0 E (e^{-2X} + 2e^{-3X} + 3e^{-4X} + \dots)$$

al restar las dos últimas series.

$$(E-E_0)_{\text{vib}} (1-e^{-X}) = n_0 E (e^{-X} + e^{-2X} + \dots)$$

$$(E-E_0)_{\text{vib}} (1-e^{-X}) = E N e^{-X}$$

$$(E-E_0)_{\text{vib}} = \frac{N E e^{-X}}{1-e^{-X}} = \frac{N E}{e^X - 1}$$

y al derivar con respecto a la temperatura

$$C_v = \frac{R X^2 e^{-X}}{(e^X - 1)^2} \quad \text{donde} \quad N k T = R T$$

$$y \quad X = \frac{E}{k T}$$

En un átomo gramo de un elemento existen N partículas, cada una de las cuales posee 3 grados de libertad, entonces:

$$C_v = 3R \left(\frac{h \nu}{k T} \right)^2 \cdot \frac{e^{-h \nu / k T}}{(e^{h \nu / k T} - 1)^2} ; E = h \nu$$

Eligiendo un valor adecuado para el espaciado de los niveles de energía de vibración $h \nu$ para cada cristal, Einstein logró obtener una concordancia aceptable con cada una de las curvas encontradas para diferentes sólidos.

Teoría de Debye.

Bien pronto se logró superar esta teoría (Einstein) con otra, que alcanza resultados que concuerdan mejor los experimentales. Debye reconoció que la hipótesis de que todas las partículas del cristal vibran con la misma frecuencia no es correcta del todo. Aunque todas las partículas están unidas con la misma intensidad, los movimientos de partículas pueden acoplarse de tal forma, que las vibraciones se presenten en un amplio intervalo de frecuencia. La ecuación de Debye relaciona el calor atómico con el factor $h\nu_M/kT$, donde ν_M es el valor máximo de la frecuencia que aparece en el intervalo. De modo análogo a la teoría de una sola frecuencia, que es la de Einstein, el valor de ν_M debe determinarse para cada cristal por vía experimental.

3.1. TEOREMA DE NERST O TERCERA LEY DE LA TERMODINAMICA.

3.1.1. Postulado de Nerst.

El postulado de Nerst, fué establecida experimentalmente de la siguiente manera:

"El crecimiento en la entropía la cual acompaña todos los cambios, entre sustancias cristalinas a la temperatura del cero absoluto, es cero".

3.1.2. Postulado de Planck.

"La entropía de cada sustancia cristalina pura a la temperatura de cero absoluto es también cero" $S_0 = 0$

Es necesario indicar que es para sustancias cristalinas, porque hay que excluir a ciertas sustancias como el helio líquido, que a presión atmosférica, el cual aparentemente no está en un estado de completo orden, en el cero absoluto.

La tercera ley de la termodinámica vista en términos de las teorías cinéticas y estadística, tiene el conocimiento real, contenido en ella.

Nosotros podemos ver que un sistema, con entropía cero, está en un orden máximo concebible, y que la más grande entropía de un sistema, es el mayor de los desórdenes.

La 1a. y 2a. leyes, se ocupan de los cambios en la energía y la entropía, la 3a., con sus valores absolutos.

3.2.1. Consecuencias de la tercera ley.

El tercer principio permite obtener los valores absolutos de las entropías de las sustancias químicas a partir de medidas colorimétricas.

Como primer paso pensemos en la determinación de las entropías absolutas de sólidos para que no haya cambios de fase.

El calor a presión constante nos da la siguiente expresión:

$$q_p = dH = C_p dT$$

obteniendo al integrar:

$$H_T = H_0 + \int_0^T C_p dT$$

recordando la segunda ley de la termodinámica, el correspondiente -- crecimiento en entropía es:

$$dS = \frac{dH}{T} = C_p \frac{dT}{T}$$

Integrando nuevamente y recordando el tercer principio que $T_0 = 0$

$$S_0 = 0$$

$$S_T = \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$$

La diferencia entre el contenido de calor a la temperatura T y su valor, en el cero, absoluto es $H_T - H_0$, y la entropía absoluta a la temperatura T, puede ser encontrada conocidos los valores, de C_p o la manera de obtenerlos. $H_T - H_0$ se encuentra gra

ficando C_p contra T y evaluando el área bajo la curva. S_T es encontrado graficando C_p contra el $\ln T$ y similarmente evaluando el área bajo la curva. Las medidas de las capacidades caloríficas a temperaturas bajas es de fundamental importancia y quien los realizó primeramente fue Nerst y más tarde fueron realizados por: Eucken, Clasius, Simon, Granque y Latimer.

3.3.1. Cálculo de entropías absolutas a partir de la tercera ley de termodinámica.

Como vimos anteriormente, las entropías como las entalpías absolutas, se pueden encontrar mediante las integraciones gráficas de las siguientes expresiones:

$$S_T = \int_0^T C_p d \ln T \text{ y } H_T = H_0 + \int_0^T C_p d T$$

Dado, que la medida de las capacidades caloríficas, no se realizan normalmente por debajo de 15°K , que es el límite accesible con hidrógeno líquido, es necesario realizar una extrapolación, hasta el cero absoluto.

Al llevar una sustancia, desde el cero absoluto a otra temperatura, como 25°C , se encuentran casi siempre, varios cambios de fase.

En cada uno de estos cambios, la capacidad calorífica o calor molar, invariablemente cambia de forma abrupta y existe absorción de calor. La entropía de cambios de fase que corresponde a estos tránsitos, puede calcularse, una vez conocida, la variación de entalpía en este cambio de fase, mediante la relación:

$$\Delta S_{\text{trans}} = \frac{\Delta H_{\text{trans}}}{T_{\text{trans}}}$$

El valor de la entropía, se obtiene, sumando todas las contribuciones desde el cero absoluto, y es costumbre expresarlo para 25°C o 298°K , son las llamadas entropías normales (S°_{298}). La tabla siguiente contiene los términos que han permitido calcular la entropía

pta del N_2 a $25^\circ C$, y la figura o gráfica, la integración de la --
cual se obtuvieron los datos.

Tabla. Cálculo de la entropía del N_2 , a partir de valores de su calor molar.

Sólido I:	Cal/grad-mol.
Extrapolación entre 0 y $10^\circ K$.	0.458
Integración gráfica $10-35.61^\circ K$	0.034
Tránsito a la forma II	1.536
 Sólido II:	
Integración gráfica $35.61-63.14^\circ K$	5.589
Fusión.	2.729
 Líquido:	
Integración gráfica $63.14-77.32^\circ K$	2.728
Vaporización.	17.239
 Gas:	
Corrección por gas no perfecto.	0.22
Comportamiento ideal entre $77.31-298.2^\circ K$ (datos espectroscópicos)	9.37
Entropía como gas ideal a $298.2^\circ K$ 1 atm	45.90

*Tomado de W.F. Guirgué y J. O. Clayton, Am. Chem. Soc. -- -
55:4875 (1933).

Estas entropías tienen interés en Química en 2 aspectos importantes. El primero, porque permiten disponer de datos con los que se puede comprobar los cálculos de las entropías a partir del comportamiento molecular. El segundo, porque con los valores de las entalpías de reacción se dispone de la base para el estudio termodinámico de los equilibrios químicos.

4.- SISTEMAS FISICOQUIMICOS EN DESEQUILIBRIO.

4.1. Cinética Química.

Se va a considerar la evolución real de las reacciones químicas y la atención se va a centrar, no solo sobre los reactivos y productos de reacción sino también sobre los detalles de la transformación de ciertas sustancias en otras diferentes. La variable tiempo va a desempeñar el papel más destacado.

Para estudiar la evolución de las reacciones químicas es importante la medida de la velocidad con la cual las reacciones se desarrollan, y la dependencia de esta velocidad de reacción con las concentraciones de la especie reaccionantes y con la temperatura. Todos estos estudios se reagrupan conjuntamente con el nombre de cinética química.

4.1.1. Velocidad de Reacción.

Los resultados que se obtienen para una reacción determinada en el estudio de la cinética se resumen en la ecuación de velocidad, que tiene la forma general:

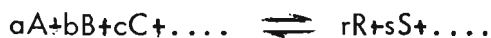
$$\text{velocidad} = k(T) \times \text{función de la concentración de los reactivos.}$$

Siendo la velocidad de reacción, la rapidez con que van perdiendo los reactivos para dar lugar a los productos. La magnitud $k(T)$ se llama, constante de velocidad, y si el factor que contiene las concentraciones de los reactivos se expresa de forma concreta la dependencia entre la velocidad y estas concentraciones, debe depender tan solo de la temperatura.

Dos principios generales, ambos establecidos en el estudio de reacciones en solución son usados para formular las leyes de la cinética. El primero, es que la rapidez instantánea, dX/dt , de el cambio químico, es proporcional a las concentraciones de los reactivos en potencias enteras. Lo segundo, es que, en una secuencia de muchos cambios en la velocidad, la rapidez neta se establece como la menor velocidad constante.

4.1.2. Orden y molecularidad.

Para poder definir claramente el orden de una reacción y a lo que se le llama molecularidad consideremos una reacción cualquiera:



La rapidez de reacción de los reactivos se puede obtener como:

$$r' = k \cdot a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_C^c \dots \dots \dots (1)$$

para los productos tendríamos

$$r'' = k' \cdot a_R^r \cdot a_S^s \dots \dots \dots (2)$$

La rapidez total de la reacción sería $r = r' - r''$

$$r = k a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_C^c - k' \cdot a_R^r \cdot a_S^s \dots \dots \dots (3)$$

Donde el orden de la reacción es igual a la suma de los exponentes a, b, c, \dots de la ecuación (1). Esta suma es 1 para reacciones de primer orden, 2.0 para reacciones de 2o. orden y así sucesivamente. En reacciones de orden simple los exponentes de los términos de las actividades en la ecuación de rapidez fundamental son -- igual al número mínimo de moléculas de reactivo los cuales deben simultáneamente combinarse en orden al efecto de la reacción. Este número mínimo de combinación de moléculas, es llamada la molecularidad de la reacción.

4.1.3. Constante de la velocidad de reacción.

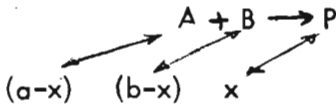
Cuando la rapidez del cambio en la concentración es proporcional a la concentración, se dice, que la reacción es de 1er orden. Entonces si a es la concentración inicial y $a-x$ es para un instante t después, la rapidez instantánea de la reacción es:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a-x)$$

donde k_1 denota el número fraccionario de moléculas que se descomponen por unidad de tiempo, o el promedio de la probabilidad por unidad de tiempo de que una molécula se descomponga. Por lo que tiene dimensiones de frecuencia o sea: $[k_1] = T^{-1}$ por integración tendríamos:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

Para una reacción de 2o. orden por ejemplo. Cuando las moléculas A y B forman moléculas del tipo P a una rapidez instantánea la cual es proporcional a la concentración de ambos reactivos,



tenemos la ecuación diferencial

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x) (b-x)$$

la cual, al ser integrada nos da la expresión de la constante de la velocidad mediante la expresión

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

cuando las concentraciones de los reactivos son bastante diferentes -- (digamos $b \gg a$), entonces el término $(b-x)$ permanece sensiblemente constante y la ecuación se reduce a:

$$k_2 b = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

lo cual se indentifica a $k_1 = k_2 b$, y dentro de estas condiciones se dice que la reacción es de pseudo primer orden.

Cuando los reactivos tienen concentraciones iguales ($a = b$) se obtiene como ecuación diferencial.

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)^2$$

e integrando,

$$k_2 = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} \right] = \frac{1}{ta} \cdot \frac{x}{a - x}$$

Para sistemas que contengan iguales concentraciones de todos los reactivos, la rapidez es:

$$\frac{dx}{dt} = k_n (a - x)^n$$

donde n es el orden de la reacción, e integrando.

$$k_n = \frac{1}{(n-1)t} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

las dimensiones de la constante de la velocidad de reacción son:

$$k_n = T^{-1} \times (\text{concentración})^{-(n-1)}$$

Como vimos estos son casos muy particulares y especiales, pero no se podría cubrir todos por lo que esto nos da una idea solamente.

De una manera puramente teórica se conocen varias teorías sobre la velocidad de reacción y sus constantes. Una que apareció empíricamente y se le llama "Teoría de Arrhenius"

En 1889, Arrhenius demostró que la constante de velocidad crece de forma exponencial con la temperatura. Por un procedimiento puramente empírico se demostró que al representar graficamente los valores del $\log k$ en función de $1/T$ resulta una variación lineal, esta relación implica

$$\ln k \propto 1/T$$

$$k \propto e^{\text{const}/T}$$

esta relación empírica se puede escribir adecuadamente en la forma:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

donde A es el llamado factor pre-exponencial E_a se conoce con el nombre de energía de activación.

Para sistemas complicados, aún cuando su mecanismo ya esté establecido, no es fácil ver como los electrones y átomos se desplazan mientras la reacción se desarrolla. Arrhenius, pese a todo, reconoció que cualquier proceso de reacción se puede admitir que procede al menos formando primero una especie de alta energía que se le llama "complejo activado" y en segundo lugar produciéndose la disociación del complejo en los productos finales. Si se supone que el complejo activado requiere para formarse una energía E_a superior a la que poseen los reactivos, el número de moléculas complejos activos, comparado con el número de moléculas reactivos, puede estimarse con la ley de distribución de Boltzmann, en la forma:

$$\frac{\text{Número de moléculas complejos activos}}{\text{Número de moléculas reactivos}} = e^{-E_a/RT}$$

Simultáneamente esta relación se puede escribir a partir de la relación termodinámica, como:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

donde K se puede expresar como $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$

donde k_{-1} es la constante de la velocidad de la reacción en dirección contraria o reversible

$$k_1 = A_1 e^{-(Ea)_1/RT} \quad \text{y} \quad k_{-1} = A_{-1} e^{-(Ea)_{-1}/RT}$$

$$\therefore k_1/k_{-1} = A_1/A_{-1} e^{-[(Ea)_1 - (Ea)_{-1}]/RT}$$

$$K = \text{conste} - \Delta H/RT$$

si el factor de proporcionalidad se representa por A , se deduce que:

$$k = A e^{-Ea/RT}$$

la cual utilizamos anteriormente a partir de un empirismo.

Esta teoría viene a demostrar que se puede considerar a la constante empírica Ea , como la energía del complejo activado comparada con la de las moléculas reactivas.

La "Teoría de Colisiones" como su nombre indica, centra la atención sobre la idea de que las reacciones entre las moléculas, considerando en particular moléculas de cuerpos gaseosos, puede ocurrir tan solo las moléculas reaccionantes. Desde este punto de vista, la velocidad de reacción debe ser proporcional al número de choques por unidad de tiempo entre las moléculas reaccionantes. Sin embargo, todavía se mantiene la necesidad de una energía de activación, ya que parece razonable que han de dar lugar a reacción solo aquellos choques en los que se aporta suficiente energía para lograr en el momento del impacto que se produzcan los adecuados cambios en la ordenación de los átomos y electrones.

Vamos a suponer la reacción, $A + B \rightarrow \text{productos}$, calculando el número de choques que se producen por segundo en 1 cm^3 de volumen a partir del encontrado para una sola especie en la sección 2.1.4. y que es

$$Z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 \bar{v} (n')^2$$

donde n' es el número de moléculas por centímetro cúbico, \bar{v} la velocidad media molecular y σ el diámetro de choque. Tomando en consideración que ahora son dos especies y que nos interesan tan solo los choques que ocurren entre moléculas A y B, tenemos:

$$Z_{AB} = \sqrt{2} \pi \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \bar{v} n'_A n'_B$$

como $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_M}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_M}}$

donde μ_M es la masa molar reducida y está dada por:

$$\mu_M = \frac{M_A M_B}{(M_A + M_B)}$$

$$\Rightarrow Z_{AB} = \sqrt{2} \pi \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_M}} n'_A n'_B$$

$$Z_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{2 \mu_M}} n'_A n'_B$$

Por otra parte la fracción de los choques que son efectivos la podemos encontrar por una ley de distribución equivalente a las de las velocidades vista en la sección 2.1.5. Esta distribución es:

$$\frac{dn}{n} = \frac{m}{kT} e^{-1/2 mc^2/kT} dc$$

como: $E = 1/2 N m c^2$

$$dE = N m c dc$$

$$\frac{dn}{n} = \frac{1}{RT} e^{-E/RT} dE$$

Además, la fracción de choques efectivos que ocurren con energía igual o mayor a E_a se obtiene por integración de la ecuación, teniendo

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{1}{RT} \int_{E_a}^{\infty} e^{-E/RT} dE = -e^{-E/RT} \Big|_{E_a}^{\infty}$$

$$= e^{-E_a/RT} \leftarrow \text{vista en la sección (2.2.2)}$$

La velocidad de la reacción de acuerdo a la teoría - de colisiones es.

velocidad = (No colisiones/seg) (Fracc. de choques efectivo)

o sea: $\frac{dn_{A'}}{dt} = -\frac{dn_{B'}}{dt} = (Z_{AB}) e^{-E_a/RT}$

expresada en función de concentraciones C_A y C_B tenemos:

$$C = \frac{10^3 n'}{N} \quad \text{y} \quad dn' = \frac{N}{10^3} dc$$

donde $\therefore \frac{-dC_A}{dt} = \frac{-dC_B}{dt} = \frac{\sqrt{\pi} (\sigma_A + \sigma_B)^2}{\sqrt{2} \times 10^3} N \sqrt{\frac{RT}{\mu M}} e^{-E_a/RT} \times C_A C_B$

$$k = \frac{\sqrt{\pi} (\sigma_A + \sigma_B)^2}{\sqrt{2} \times 10^3} N \sqrt{\frac{RT}{\mu M}} e^{-E_a/RT}$$

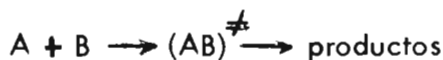
y comparando la con la ecuación de Arrhenius.

$$A = \frac{\sqrt{\pi} (\sigma_A + \sigma_B)^2}{\sqrt{2} \times 10^3} N \sqrt{\frac{RT}{\mu M}}$$

La teoría del estado de transición es una aproximación que permite utilizar importantes conceptos termodinámicos. Esta teoría, lo mismo que la de colisiones, quedan muy lejos de lograr el cálculo teórico completo de las constantes de velocidad.

Debe señalarse que la consideración explícita del estado de transición, junto con su estudio termodinámico, conduce a un punto de vista muy útil acerca de lo que es el proceso de una reacción química. El desarrollo de este método se debe principalmente a los trabajos de Eyring.

Cuando las moléculas A y B reaccionan para dar los productos, se puede sugerir ahora, con una aproximación similar a la original de Arrhenius, que A y B establecen una concentración de equilibrio de la especie estado de transición, y que esta nueva especie reacciona continuación para formar los productos finales. De esta forma.



La velocidad de reacción depende de 2 factores: la concentración de estados de transición y la velocidad con que estos se rompen para formar los productos de reacción.

La concentración de complejos activados, al menos formalmente, puede establecerse en función de la ecuación de equilibrio

$$K^{\ddagger} = \frac{(AB)^{\ddagger}}{A \cdot B} \quad [(AB)^{\ddagger}] = K^{\ddagger} [A] \cdot [B]$$

La velocidad con que el complejo se rompe se puede estimar, suponiendo que el complejo da lugar a las moléculas de los productos, cuando una adecuada vibración, con una amplitud suficientemente grande, ayuda a distender el complejo hasta su ruptura. Por tanto, al aplicar la relación de Planck $\epsilon = h\nu$ al modo de vibración que produce la ruptura del complejo, su frecuencia de vibración se estima en

$$h\nu = kT \quad \text{ó} \quad \nu = \frac{kT}{h}$$

Por tanto, la velocidad de reacción en la teoría del estado de transición es:

$$\text{velocidad} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = K^\ddagger \frac{kT}{h} A B$$

Al comparar con las ecuaciones empíricas de velocidad para las reacciones de segundo orden

$$k_2 = K^\ddagger \frac{kT}{h}$$

Este resultado tiene significado cuando la constante de equilibrio se interpreta termodinámicamente, entonces:

$$K^\ddagger = e^{-\Delta F^\ddagger / RT} \quad \Delta F^\ddagger = -RT \ln K$$

$$\text{ó} \quad K^\ddagger = e^{+(\Delta S^\ddagger) / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad \Delta F^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$\therefore k_2 = \frac{kT}{h} e^{+(\Delta S^\ddagger) / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT}$$

y al factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius se puede interpretar en la forma:

$$A = \frac{kT}{h} e^{+(\Delta S^\ddagger) / R}$$

D I S C U S I O N

Antes de poder llegar a una conclusión, creemos necesario una pequeña discusión ó resumen de lo que hemos obtenido en este estudio.

Empezaremos viendo en forma resumida las bases de física en Fisicoquímica I.

En el ORIGEN DE LA TEORIA CUANTICA nos dimos cuenta que el conocimiento básico en electromagnetismo permitirá ver más claramente la importancia que tiene el experimento del cuerpo negro y el efecto fotoeléctrico para que PLANCK postulara "que la energía no se emite continuamente sino en forma de paquetes llamados cuantos."

Propiamente en el EFECTO FOTOELECTRICO se toma como base el postulado de PLANCK pero también es importante en este caso para llegar a una conclusión, el poder entender el concepto de potencial eléctrico, su relación con la energía potencial y la conservación de la energía.

Con las bases anteriormente descritas, se podía llegar a una conclusión en el estudio de los ESPECTROS DE ABSORCION Y -- DE EMISION DEL ATOMO DE HIDROGENO, para llegar a comprobar teóricamente, los experimentos realizados por Lyman, Balmer, etc.

En el MODELO DE RUTHERFORD, se utilizan dos principios básicos de la Física Clásica: la 2o. Ley de Newton, y la Ley de Coulomb. Utilizando el principio de equilibrio dinámico y la conservación de la energía, se logra obtener una explicación satisfactoria, con la observación experimental de átomos estables.

Sin embargo fue necesario descartar el modelo, porque de acuerdo a la Física Clásica, toda carga eléctrica en movimiento rotacional, irradiaría energía.

En el MODELO DE BOHR tenemos las mismas bases Físicas, pero haciendo uso de la teoría cuántica, con lo cual, se puede llegar a la constante de Rydberg, que coincide con el valor experimental.

La NECESIDAD DE UNA MEJOR TEORIA proviene de estudiar los espectros de absorción, cuando el átomo se introduce en un campo magnético los resultados experimentales no coinciden entonces con el modelo de Bohr.

La TEORIA MODERNA DE LA ESTRUCTURA ATOMICA trata de dar una explicación a éste fenómeno como a otros que aparecen después. Las bases Físicas necesarias dependen del nivel al que se quiera ver este tema.

Se pueden obtener los números cuánticos para el átomo de hidrógeno, deduciendo la ecuación de Schrödinger de la manera en la que se desarrolló en este estudio. Partiendo de la ecuación de onda para un hilo estirado con un poco de manejo en ecuaciones diferenciales, operadores diferenciales, e introducir el postulado de Planck, así el alumno puede entender más claramente su significado ó simplemente manejar los números cuánticos, explicar su significado físico sin preocuparse demasiado de su procedencia.

De Broglie, propone que el electrón tenga propiedades de onda, Werner Heisenberg, buscando resolver el problema propone su PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE. Para desarrollar este tema es necesario tener el concepto de onda, ondas electromagnéticas, características de las ondas tales como cantidad de movimiento, energía, etc. Por otra parte se necesita un poco de cálculo integral y transformaciones de Fourier.

La ECUACION DE ONDA Y LOS NUMEROS CUANTICOS PARA EL ATOMO DE HIDROGENO es un tema que está basado en lo que analizamos para la teoría moderna de la estructura atómica, por lo tanto, si en el curso se deduce la ecuación de Schrödinger, podemos manejar esta ecuación para obtener los números cuánticos; esto no es nada sencillo, puesto que se necesitan coordenadas esféricas, operador ∇^2 , y en coordenadas rectangulares funciones de Legendre y Laguerre, y conocer, ó por lo menos poder entender, como funcionan todas estas herramientas matemáticas para poder interpretar el significado de cada número cuántico.

Otro camino, es obviamente tratar de que el alumno, sin ninguna herramienta matemática, trate de manejar los conceptos, para lo cual no se necesitarían todas esas ecuaciones complicadas que no le dicen nada, sino, una exposición clara ó alguna película ilustrativa que le indiquen el papel que desempeña cada uno de los números cuánticos.

EL PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI, establece el número de electrones en cada orbital como función de la energía que tiene cada estado ó cada electrón. Esta energía es a su vez función — del momentum angular del sistema ó del momentum angular interno, como también, del campo eléctrico y el momento dipolar para cada electrón.

En el caso de EL RADIO ATOMICO Y POTENCIAL DE IONIZACION, los cuales están determinados para cada átomo, al analizar las fuerzas de interacción que se presentan entre protón y electrón, y entre electrón y electrón, como una primera idea sobre estos — conceptos, es básico, la Ley de Coulomb.

En LA AFINIDAD ELECTRONICA Y PROPIEDADES -- MAGNETICAS, se utiliza la Ley de Coulomb nuevamente, pero, entran otros conceptos físicos como son: concepto de campo magnético, campo electromagnético, momento dipolar eléctrico y magnético.

Los demás temas de Fisicoquímica I, se basan en lo anteriormente analizado.

Analicemento ahora, los conceptos necesarios para desarrollar la Fisicoquímica II.

La Termodinámica Clásica estudia los sistemas desde — un punto de vista macroscópico. Observando el desarrollo histórico vemos que este estudio puede ser independiente del estudio físico de los sistemas de muchas partículas. Sin embargo, creemos que el ver la Termodinámica a la luz de la Física, mediante la Dinámica de un sistema de partículas, ayudaría enormemente a la comprensión de ésta, por lo — que de esa manera se ha desarrollado en esta tesis.

Empecemos, por la LEY CERO ó equilibrio térmico; termodinamicamente es tener la misma temperatura en cada punto de un sistema aislado, la temperatura en un sistema está relacionada con la energía cinética promedio, la cual será la misma en cada punto del sistema aislado en el equilibrio térmico. Si el sistema es no aislado, el intercambio de energía se produce por choques de partículas e intercambio de sus cantidades de movimiento.

En el tema; RELACION DE MASA, PRESION, VOLUMEN, TEMPERATURA Y PESO MOLECULAR PARA GASES IDEALES Y REALES, todos los conceptos se pueden ver desde el punto de vista de la FISICA como se ha desarrollado en el tema, viendo el concepto de masa, presión y el de temperatura visto en el tema anterior, como energía cinética promedio.

En la ECUACION DE ESTADO, ésta se puede deducir mediante el teorema del Virial para un sistema de partículas, tanto para gases reales como ideales, en donde se ve como afecta la interacción entre las partículas ($\sum_{i=1}^N \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}$) sobre todos los pares.

INTERACCION A TRAVES DE LA FRONTERA O SOBRE EL SISTEMA, en donde, la definición de fuerza como el resultado del cambio de momentum con respecto al tiempo, nos da una idea clara de las causas y efectos de la interacción de partículas en un campo determinado o la interacción entre varios campos.

En el INTERCAMBIO DE ENERGIA, vimos el concepto de energía desde un punto de vista Etimológico, Histórico y Físico, así como los dos tipos de energía, cinético y potencial, tomando en cuenta para el último, el tipo de interacción de las fuerzas conservativas.

Los PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES son similares a considerar un sistema de fuerzas conservativas únicamente ó todo tipo de fuerzas respectivamente, analizando, la energía y su conservación.

Para la PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA, ó CONSERVACION DE LA ENERGIA, utilizamos los conceptos de energía, trabajo, teorema trabajo-energía y la conservación de la energía para -

un sistema de partículas comparándola con la expresión termodinámica, viendo además, el concepto de calor como una transferencia de energía.

En los PROCESOS A PRESION CONSTANTE se manejan los conceptos mencionados en el párrafo anterior, dándole énfasis — al trabajo hecho por un sistema con sus diferentes expresiones, como — también diferenciamos una función de varias variables, aclarando lo — que se le llama una diferencial exacta y las que no lo son por depender del proceso.

En las FORMAS DE AUMENTAR LA ENTROPIA vimos el concepto de entropía, etimológico, histórico y como se ve a partir — de conceptos de probabilidad y estadística. Basándonos en la Mecánica Estadística se puede enunciar a la ENTROPIA COMO EL FACTOR — CAPACIDAD EN EL INTERCAMBIO DEL CALOR, como el segundo principio de la Termodinámica.

En el tercer principio de la Termodinámica, visto como AUMENTO NETO DE ENTROPIA EN LA INTERACCION DE UN SISTEMA CON SU VECINDAD EN LOS PROCESOS IRREVERSIBLES, mediante la mecánica estadística llegamos a la conclusión de que la temperatura absoluta es una cantidad positiva, y por lo tanto, cuando $T = 0$, es llamado el cero absoluto.

En el caso de la FUNCION TRABAJO Y DE GIBBS, se analizaron las literales de las ecuaciones, manejándolas y tratando de darles su significado físicamente.

Para el CRITERIO DE EQUILIBRIO, se hizo una analogía, para una mejor comprensión, con el equilibrio dinámico y su caso particular el equilibrio estático.

En los temas restantes de Físicoquímica II, se utilizaron conceptos muy similares a los anteriormente descritos, o sea, principalmente se necesita de la mecánica para una mejor comprensión de la Termodinámica, que cabe mencionar, que en años anteriores, la Termodinámica se estudiaba como un curso de Física.

Por último, vemos que necesitamos como bases Físicas para la Físicoquímicas III.

En los CRITERIOS PARA DEFINIR UN ESTADO DE EQUILIBRIO, se hace un análisis de las ecuaciones diferenciales para encontrar su significado, aunque la manera de dar los criterios del equilibrio son análogos a los de la Física (vease inciso 3.7 de Físicoquímica II con la aclaración de Física).

Para la DEFINICION DE SISTEMA, FASE, NUMERO DE COMPONENTES Y VARIANCIA O GRADOS DE LIBERTAD. Hacemos una comparación con el espacio, el tiempo, el número de partículas, indicando a lo que nos referimos como partículas. Si un cuerpo no lo podemos considerar como partícula entonces nos referimos al centro de masa.

En la REGLA DE LAS FASES DE GIBBS, la cual nos da una relación en donde podemos encontrar los grados de libertad de un sistema sabiendo sus componentes y fases. Para el caso de la mecánica los grados de libertad de un sistema dependen del número de partículas y las restricciones en las que se encuentra el sistema.

La PRESION DE VAPOR es un concepto puramente físico por lo que se le da una explicación macro y microscópica.

La DEPENDENCIA DE LA PRESION DE VAPOR RESPECTO DE LA TEMPERATURA, es casi obvia con la explicación física del concepto dada anteriormente, aunque, para llegar a una relación termodinámica que nos servirá para obtener la ECUACION DE CLAUSIUS-CLAYPERON utilizamos un poco el cálculo Diferencial.

Es más, para justificarnos de el porque de los cálculos anteriores, explicamos de una manera intuitiva y Física el porque de la función $e^{-(energía/RT)}$.

Tratamos de nuevo a la presión de vapor en la ELEVACION DEL PUNTO DE EBULLICION y nos referimos a una igualdad de presiones para lo cual necesitamos definir a la presión como un tensor.

Empecemos ahora con la TEORIA CINETICA DE LOS GASES, la cual, según explicamos, es realmente Física, por lo tanto expondremos las nociones básicas que necesitamos para poderla entender

lo más claro posible.

Analizamos el concepto de velocidad, VELOCIDAD MEDIA, VELOCIDAD CUADRATICA MEDIA, y además fue necesario conocer la energía cinética de un sistema de partículas y la idea de temperatura como medida de ésta.

Después, tratamos las COLISIONES MOLECULARES Y LA DISTRIBUCION DE LAS VELOCIDADES MOLECULARES en lo --cual definimos velocidad más probable y velocidad efectiva obteniendo tres relaciones distintas; a partir de las cuales dedujimos la ley de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzman.

EQUIPARTICION DE LA ENERGIA y la RELACION DE BOLTZMAN tiene como fundamento la ley de distribución de velocidades de Maxwell Boltzman.

Para poder analizar el FACTOR DE BOLTZMAN y las FUNCIONES DE PARTICION, tenemos que estudiar un poco de Estadística con el tema de MECANICA ESTADISTICA DE SISTEMAS MUY PEQUEÑOS y basarnos en lo anteriormente visto.

En la TEORIA MOLECULAR DE LA ENERGIA TERMICA Y CAPACIDAD CALORIFICA, se puede presentar en una manera --general como la diferencia de energía de un punto cero a un nivel activado, por lo que, aunque normalmente es difícil calcularla, se puede hacerlo mediante la ecuación de Schrödinger y la distribución de -- Boltzman.

Esta energía térmica se presenta en cuatro tipos; para la ENERGIA DE ROTACION necesitamos de la energía cinética expresada en función del momento de inercia y de la velocidad angular, introduciendo después, las condiciones de Bohr para el momento angular del electrón y cuantizando, llegamos a expresar la contribución de la energía térmica por rotación.

En el caso de la ENERGIA DE VIBRACION, utilizamos la ley de Hooke, puesto que el enlace químico en éste aspecto se comporta de forma muy parecida a un resorte, llegando a presentar los diferentes modos de vibración, según sea la molécula lineal, ó en cual-

quier otra forma.

Por último, en el caso de la ENERGIA DE TRASLACION, ésta, es únicamente energía cinética y contribuye según vimos, con $--\frac{1}{2} RT$ para cada grado de libertad.

En la APROXIMACION DE DULONG Y PETIT, consideramos la Ley de Hooke nuevamente para obtener como resultado el calor molar atómico.

Las TEORIAS DE EINSTEIN Y DEBYE, son referidas también, al calor molar pero se introduce en la deducción de la expresión final, la cuantización de la energía, los modos de vibración y la distribución de Boltzmann, por lo que se maneja un poco de series.

En el POSTULADO DE NERST Y PLANCK se establece la entropía absoluta y como consecuencia de esto, se puede calcular calores específicos a presión constante, entalpías y entropías.

En la CINETICA QUIMICA es necesario el concepto de velocidad o rapidez, para relacionarlo a la Química, aunque después, utilizamos algunos resultados de la teoría cinética de los gases para teorías dentro de la Cinética, como son la TEORIA DE ARREHNIUS, DE COLISIONES DEL ESTADO DE TRANSICION y en todo esto, con una herramienta indispensable Ecuaciones Diferenciales.

VI

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Con este pequeño resumen ó discusión de la tesis, podemos -- claramente presentar nuestras conclusiones.

1) Nos parece obvio que para no tener que utilizar toda la Física y herramienta Matemática que no conoce el alumno, que la Físicoquímica I, se debe dar a base de MODELOS sin entrar a comprobar -- todo los conceptos finos que involucran éstos.

2) Para una mayor comprensión de la Fisicoquímica II y III, éstas, se den después de haber estudiado la Física I y II (Mecánica como una sola materia.

3) De acuerdo con lo anterior proponemos la siguiente modificación al orden de las materias en los primeros semestres.

<u>1o. SEMESTRE</u>	HS/SEM.
1) Matemática I	5
2) Matemática II	4
3) Física I y II } Mecánica	6
4) Fisicoquímica I	4
5) Lab. de C. Básica I	10

2o. S E M E S T R E

HS/SEM.

- 1) Cálculo Diferencial e Integral 5
- 2) Física III } Electricidad y Magnetismo..... 6
Física IV }
- 3) Fisicoquímica II 4
- 4) Química Inorgánica I 4
- 5) Lab. de C. Básica II 10

3o. S E M E S T R E

HS/SEM.

- ;
- 1) Ecuaciones Diferenciales 5
 - 2) Fisicoquímica III y IV 6
(como una sola materia)
 - 3) Análisis I 4
 - 4) Ingeniería Química I (Ing. Químico)..... 6
 - 5) Química Inorgánica II (Químico) 4

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Adamson, Arthur W.
Understanding Physical Chemistry W. A.
Benjamin Inc.
New York, 1964.
- 2.- Alonso y Finn
Física Fundamental Universitaria.
Tomos I, II, III
Fondo Educativo Interamericano, S. A.
1970.
- 3.- Ander, P. Sonnessa, A.J. Principles of Chemistry.,
The Macmillan Company. (1955)
- 4.- Bainett, L.
El Universo y el Doctor Einstein
Colección Breviarios del Fondo de Cultura Fronomica
No. 132
México-Buenos Aires. 1971
- 5.- Barrow
Physical Chemistry
Mac Graw Hill, 1966.
- 6.- Beer B Jhonston.
Mecanica para Ingeniero
Mac Graw Hill 1972
- 7.- Beiser, A.,
Conceptos de Física Moderna.,
Mc. Graw Hill. (1965)

- 8.- Bewt, H. A.
The Second Law
Oxford University Press.
New York 1965.
- 9.- Berkeley's Physics Course
Tomo I, II, III
Mac Graw Hill
- 10.- Bourne B Kendall
Vector Analysis
Old Bourne Book Co.
- 11.- Caro
Modern Physics.
Reprints of Science America.
W. H. Freeman.
- 12.- Cartmell y Fowles., Valencia y
Estructura Molecular.,
Reverté. (1970).
- 13.- Choppin and Johnsen.,
Introductory Chemistry.,
Addison-Wesley (1972).
- 14.- Feymann.
Lectures on Physics.
Addison-Wesley.
- 15.- Fith, D. C.
Elementary Chemical Thermodynamics,
Oxford University Press. 1969.
- 16.- Gray, H. B., Haight, G. P.,
Principios Básicos de Química.,
Reverté. (1969).

- 17.- Ingard & Kraushaar.
Introduction to Mechanics, Matter and Waves.
Addison-Wesley.
- 18.- Jeans, Sir. James.
Historia de la Física
Colección Breviarios de Cultura Económica
México-Buenos Aires, 1960.
- 19.- Kolthoff - Sandell.
Textbook of Quantitative Inorganic Analysis
Mac - Millan Tercera Edición.
1965.
- 20.- Laass
Vector and Tensor Analysis
Wiley - Toppan.
- 21.- Lynch, P. F., Orbitals and Chemical Bonding.,
Longmans, Green and Co. Ltd.
(1966).
- 22.- Mahan, Bruce H.
Elementary Chemical Thermodynamics.
W. A. Benjamin Inc.
New York, 1964.
- 23.- Mahan. Bruce H. University Chemistry.,
Fondo Educativo Interamericano (1968).
- 24.- Morre, W. J.
Physical Chemistry
Longmans, 1966.
- 25.- Partington, J. R.
Tratado de Química Inorgánica
Porrua, S. A.
México, 1952.

- 26.- Perkins, P. G.
Elementary Molecular Bonding Theory.,
Chapman and Hall and Science Paperbacks. (1969).
- 27.- Phillips, L. F.,
Química Cuántica Básica.,
Alhambra. (1967).
- 28.- Planck, Max.
Introducción to Theoretical Physics.
Vol I.
Mac - Millan
1949.
- 29.- Resnick and Halliday
Physic por students of Science and Engineering
Vol. I y II.
Willey Toppan.
- 30.- Schaum, D.
Química General,
Mac - Graw Hill., (1969).
- 31.- Sienko, J. Stoichiometry and Structure
Addison - Wesley.
- 32.- Stevens, B. Atomic Structure and Valency.,
Chapman and Hall Ltd.
and Science Paperbacks. (1962).
- 33.- Taylor & Wheeler
Space - Time Physics.
W. H. Freeman.
- 34.- Weidner & Sells.
Elementary Classical Physics.
Vol. I y II
Allyn & Bacon

35.- Wher - Richards
Physics of The atom.
Addison - Wesley.