

Capítulo 2. Fundamentos de la Química Cuántica.

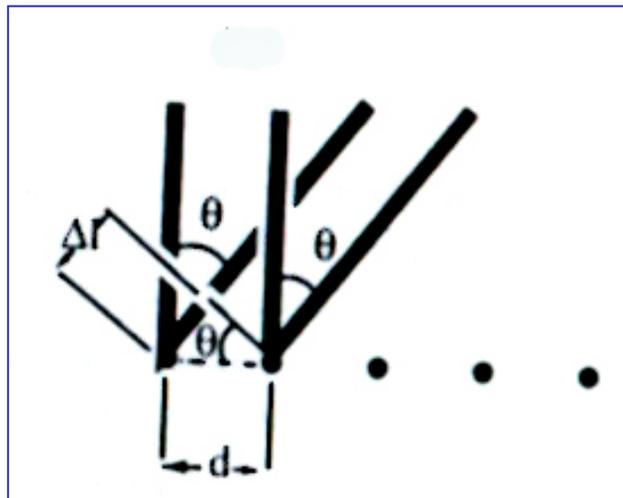
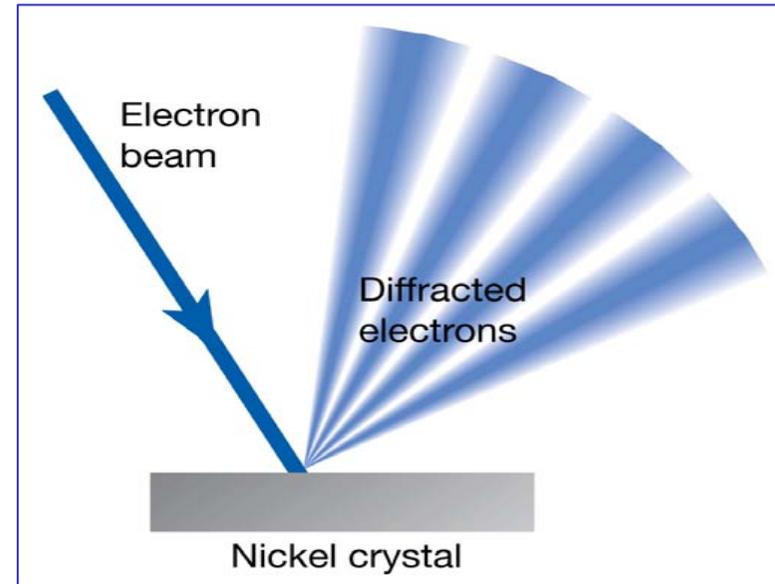
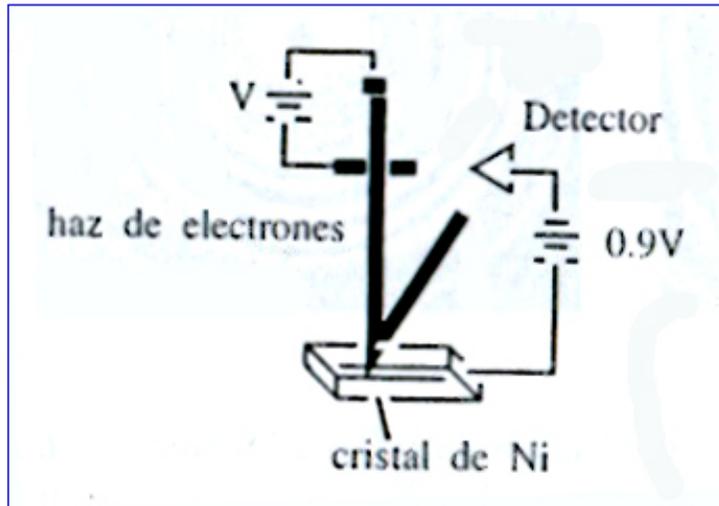
Objetivos:

- Introducción de la naturaleza dual (onda-partícula) de la materia
- Introducción del concepto de función de onda
- Familiarizar al alumno con los conceptos más básicos de la mecánica cuántica
- Justificación del carácter no determinista de la Mecánica Cuántica (Principio de indeterminación de Heisenberg)
- Mediante la aplicación de la ecuación de Schrödinger a la resolución de un problema físico sencillo (la partícula en una caja) se justificará:
 - La existencia de los números cuánticos
 - La cuantización de la energía
 - La función de onda de cada estado

*algunas de las figuras que se insertan en este documento corresponden al texto Atkins' Physical Chemistry (Oxford University Press, 2003) y a Química General de Petrucci et al. (Prentice Hall, 2002)

Difracción de electrones

Experimento de Davisson y Germer 1924; G.P.Thomson



$V = 54V$; 1er máximo ($n=1$) 50°
 $d = 2,15 \text{ \AA}$ (red de Ni metálico)

$$n\lambda = d \sin \theta \rightarrow \lambda = 2,15 \sin 50 = 1,65 \text{ \AA}$$

Hipótesis de L. de Broglie (1924):

Una partícula cualquiera con momento lineal p , tiene una onda asociada (“ondas materiales”) cuya longitud de onda está determinada por la relación: $\lambda = h/p$



Ejemplo de Sistema Dual

Fig. 2.7 Dibujo creado por M.E. Hill y publicado originalmente en la revista Puck en 1915 con el título: "My wife and my Mother-in-Law" y que es un ejemplo típico de dualismo.

Hipótesis de L. de Broglie (1924):

Una partícula cualquiera con momento lineal p , tiene una onda asociada cuya longitud de onda está determinada por la relación: $\lambda = h/p$

Aplicación de la hipótesis de De Broglie al experimento de Davisson y Germer

Electrón sometido a diferencia de potencial de 54 V

$$E_c = \frac{p^2}{2m_e} = eV \quad p = \sqrt{eV 2m_e} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}}$$

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{(2,9109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 1,609 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 54 \text{ V})^{1/2}}$$

$$\lambda = 1,67 \cdot 10^{-10} \text{ m} \langle \rangle 1,67 \text{ \AA}$$

Es necesario una nueva mecánica que tenga en cuenta la naturaleza ondulatoria de la materia

Mecánica ondulatoria/Mecánica cuántica

- Las partículas tienen asociadas ondas (*función de onda*, Ψ) cuyo conocimiento nos dará la información sobre sus observables (su posición, su energía, momento, etc) .
- En los *estados estacionarios* (aquellos cuya energía no depende del tiempo), la función de onda de un sistema físico, Ψ , debe cumplir la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

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

E , energía total del sistema

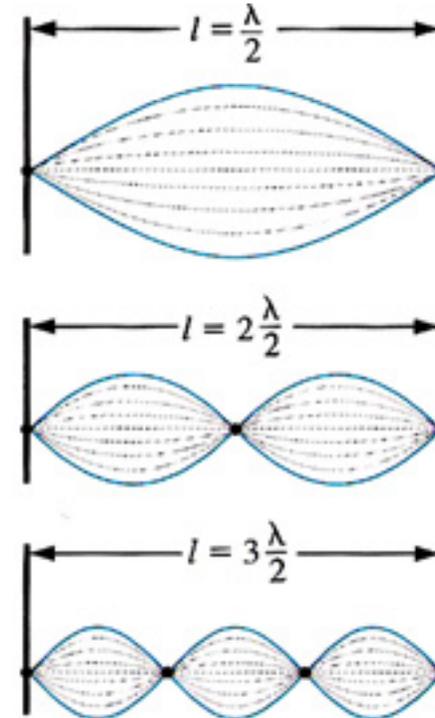
\hat{H} , operador energía total o Hamiltoniano

(Introducción de repaso)

Ondas estacionarias en una cuerda

Los **puntos nodales** son aquellos que no sufren desplazamiento alguno durante el movimiento

$$\lambda = \frac{2l}{n} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



(Las soluciones aceptables de la ecuación de Schrödinger son ondas estacionarias)

Concepto de Probabilidad

1500 tiradas. Reparto:

200 puntos "50"	13,3%
300 "40"	20%
400 "30"	26,7%
250 "20"	16,7%
200 "10"	13,3%
150fuera de la diana		10%

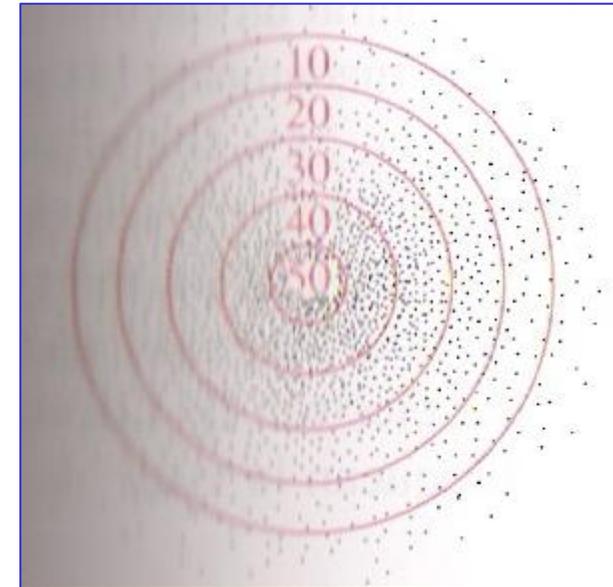


Figura 9.31 de Petrucci

Probabilidad/Área = Densidad de probabilidad

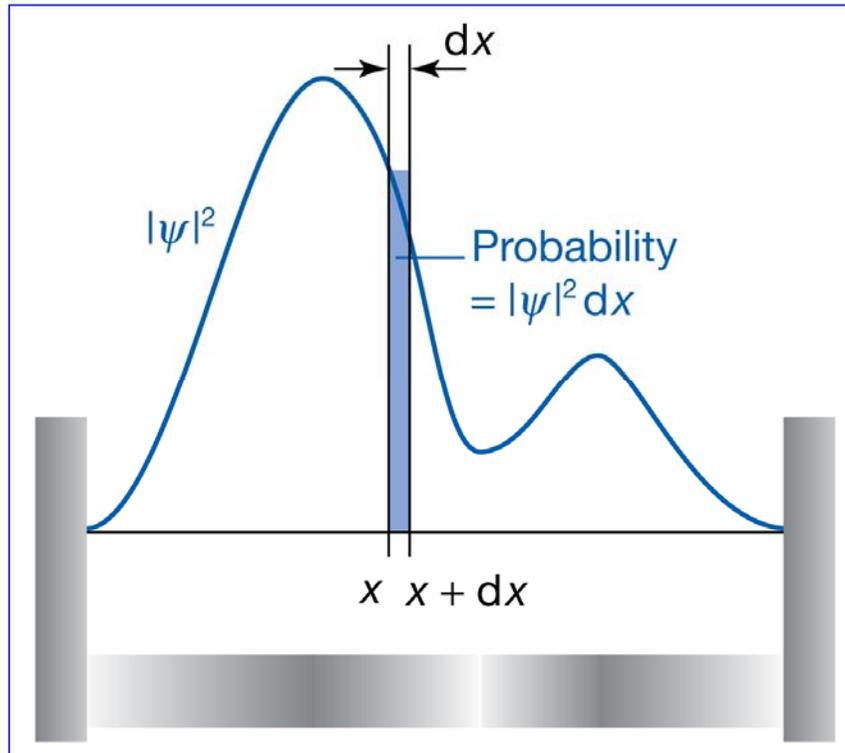
Ejercicio para seminario de lunes, 22 de Octubre:

Datos, los que aparecen en la diapositiva. Supóngase que el radio de la zona "50" es 1cm; de la zona "40", 2 cm, de la zona "30", 3 cm, y así sucesivamente.

Representar en función del radio:

- La probabilidad en cada región
- La densidad de probabilidad en cada región

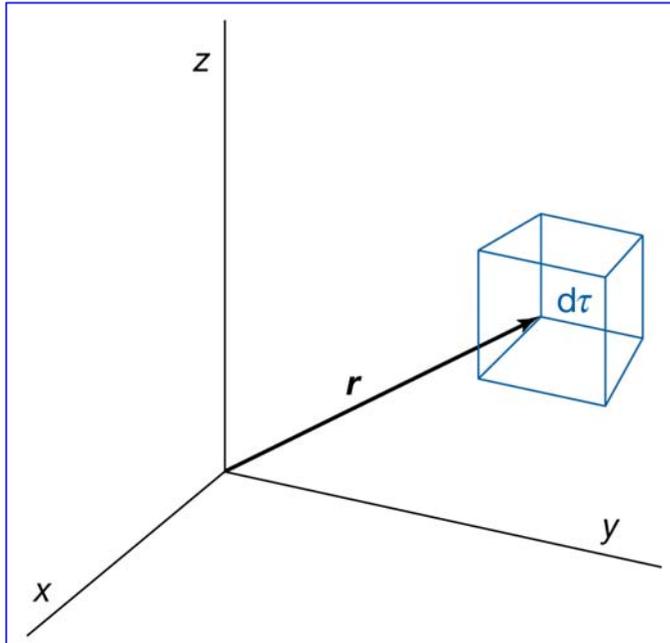
Interpretación de Born de la función de onda



Si una función de onda tiene un valor Ψ en un punto x , la probabilidad de encontrar a esa partícula entre x y $x+dx$ es proporcional a $|\Psi|^2 dx$

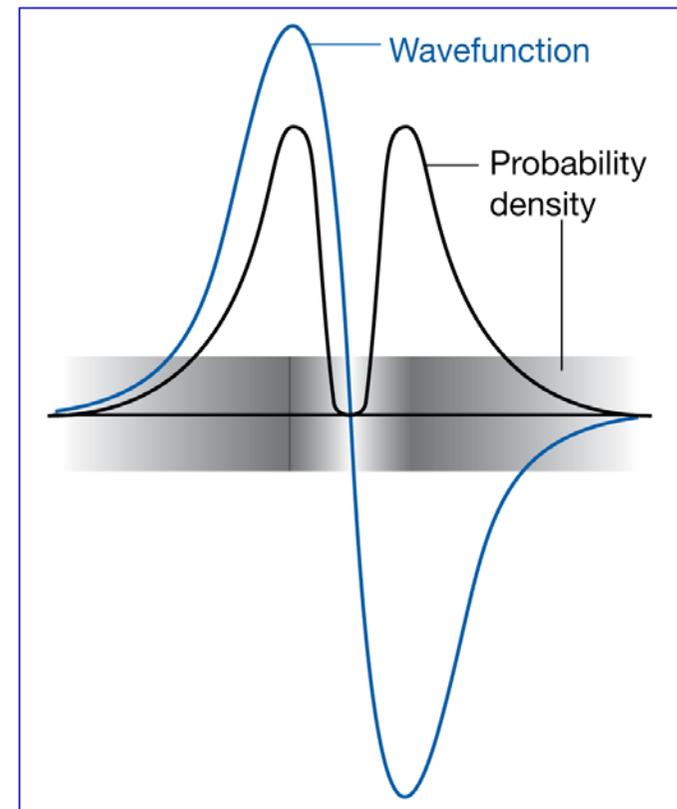
$|\Psi|^2$ es la densidad de probabilidad

Interpretación de Born de la función de onda



Si una función de onda tiene un valor Ψ en un punto r , la probabilidad de encontrar a esa partícula en un volumen infinitesimal $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$ en ese punto es proporcional a $|\Psi|^2 d\tau$

El signo de una función de onda no tiene significado físico directo, ya que si la amplitud es igual, una región con valor positivo y otra con negativo tienen el mismo cuadrado y por tanto la misma distribución de probabilidad



Características de la función de onda:

- Continua
- Su primera derivada ha de ser continua
- Unívoca (solo 1 valor de la función para un valor de la variable)
- Finita en una región finita

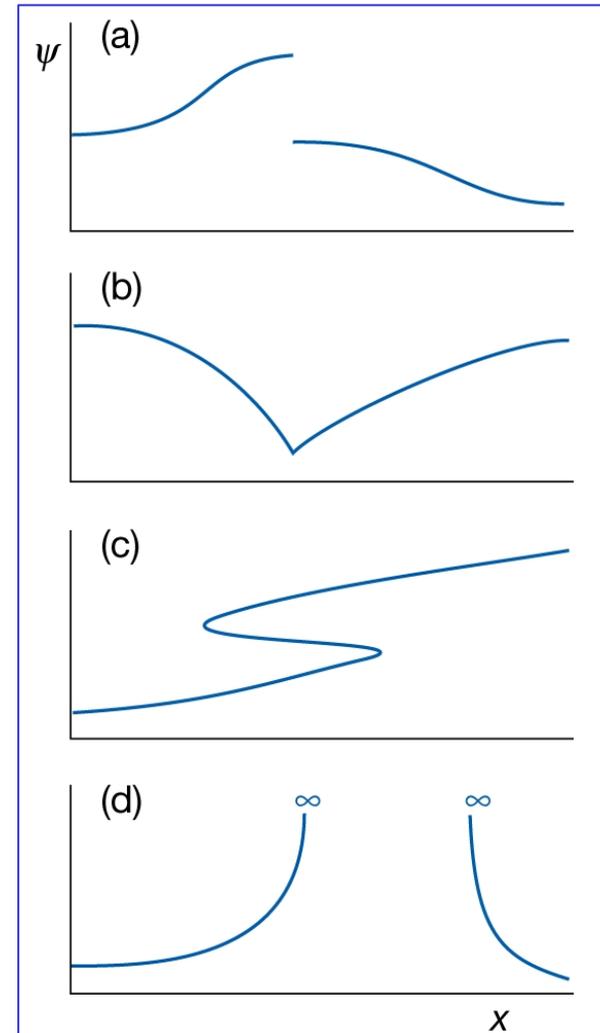
La función ha de estar **normalizada**, es decir:

$$\int |\Psi(x)|^2 dx = 1 \quad \text{Una dimensión}$$

$$\int |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad \text{Tres dimensiones}$$

(la integral es a todo el espacio donde esté definido el sistema)

nota: $|\Psi(x)|^2 = \Psi^*(x)\Psi(x)$



Todas estas funciones son inaceptables para describir un sistema físico

El principio de indeterminación de Heisenberg

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar$$

Δq Indeterminación en el valor la posición
 Δp Indeterminación en el valor del momento
 \hbar constante de Planck/ 2π

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar$$

Una dimensión

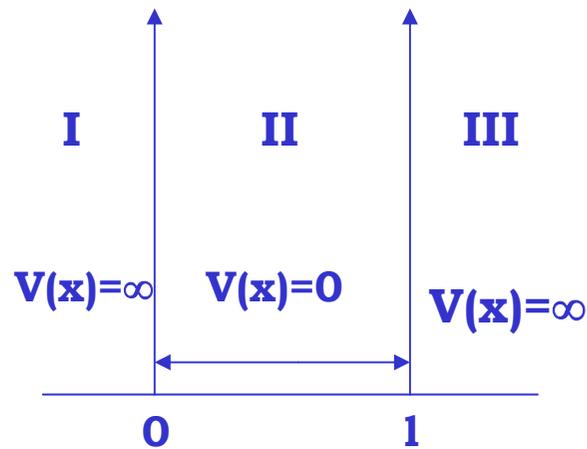
$$\Delta E \Delta t \geq \frac{1}{2} \hbar$$

ΔE Indeterminación en el valor la energía
 Δt Indeterminación en el valor del tiempo

El error en la determinación de la posición de una bala de 1g cuya velocidad se conoce con una precisión de $1 \mu\text{ms}^{-1}$ es de $5 \cdot 10^{-26} \text{ m}$.

El error en la determinación de la velocidad de un electrón en un espacio unidimensional de anchura $2a_0$, es 500 kms^{-1} .

Aplicación de la mecánica cuántica a la resolución de un problema físico sencillo: la partícula en una caja



Modelo de una caja unidimensional de longitud 1. El potencial al que está sometido la partícula es 0 dentro de la caja e infinito fuera de ella

1. La función de onda de la partícula se determinará mediante la solución de la ecuación de Schrödinger

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

$$\hat{H} = \hat{V} + \hat{T} \quad \begin{array}{l} \hat{T}, \text{ operador energía cinética} \\ \hat{V}, \text{ operador energía potencia} \end{array}$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} \right) \quad \text{El operador energía cinética sólo depende de la masa } m \text{ de la partícula}$$

Ecuación a resolver:
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \right) + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

es decir:
$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)]\Psi(x) = 0$$

2. De acuerdo con los valores del potencial, V , el espacio se puede dividir en tres regiones: Zona I, para valores de $x < 0$ donde el potencial es infinito; Zona II para valores de $x > 0$ y $x < 1$, donde el potencial es 0; Zona III, para valores de $x > 1$ donde el potencial es infinito

Zonas I y III:
$$\frac{d^2\Psi_{I,III}(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - \infty]\Psi_{I,III}(x) = 0$$

$$\frac{d^2\Psi_{I,III}(x)}{dx^2} \frac{1}{\infty} = \Psi_{I,III}(x) \quad \boxed{\Psi_{I,III}(x) = 0}$$

Zonas II:

$$\frac{d^2\Psi_{II}(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\Psi_{II}(x) = 0$$

Solución matemática de esta ecuación diferencial homogénea de segundo orden

$$\Psi_{II}(x) = A\cos\left[\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right] + B\operatorname{sen}\left[\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right] \quad (\text{A y B son dos constantes arbitrarias})$$

3. La función de onda debe ser aceptable, por tanto en $x=0$ y $x=1$ sólo puede tener un valor, 0, ya que

$$\Psi_{I, III}(x) = 0$$

**condiciones
de contorno**

$$\begin{aligned} \text{a) } x=0 \quad \Psi_I(0) = 0 = \Psi_{II}(0) \\ \Psi_{II}(0) = A\cos 0 + B\operatorname{sen}0 \quad \Rightarrow A = 0 \end{aligned}$$

$$\text{b) } x=l \quad \Psi_{III}(l) = 0 = \Psi_{II}(l)$$

$$\Psi_{II}(l) = B \text{sen} \left[\frac{\sqrt{2mE}}{h} l \right] \Rightarrow \frac{\sqrt{2mE}}{h} l = 0, \pm 1\pi, \pm 2\pi, \dots \pm n\pi$$

0, no es un valor aceptable, daría una solución trivial

La Energía de los diferentes estados

$$E = n^2 \frac{h^2}{8ml^2} \quad ; n = 1, 2, 3, \dots \quad n \text{ es un } \underline{\text{número}} \underline{\text{cuántico}}$$

La función de onda de los estados

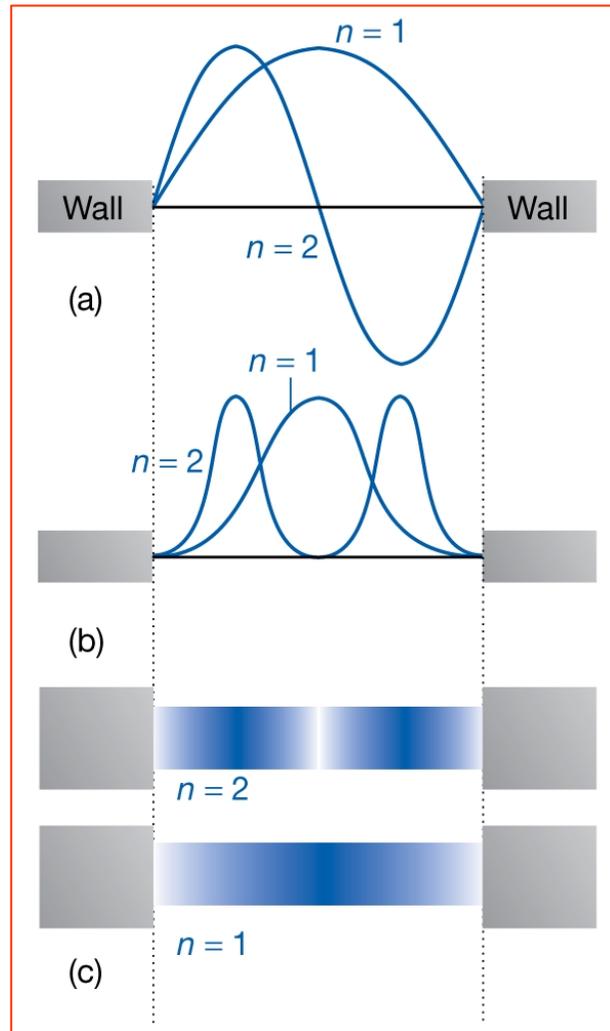
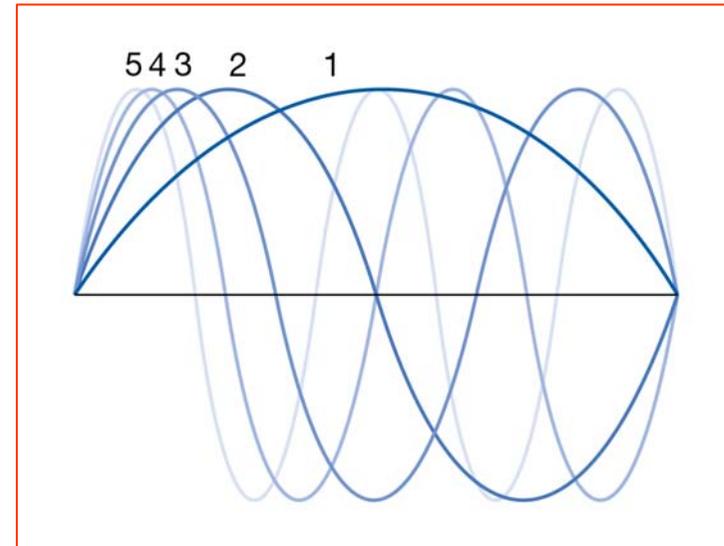
$$\Psi(x) = B \text{sen} \left(\frac{n\pi}{l} x \right) \quad ; n = 1, 2, 3, \dots$$

4. La función de onda debe estar normalizada

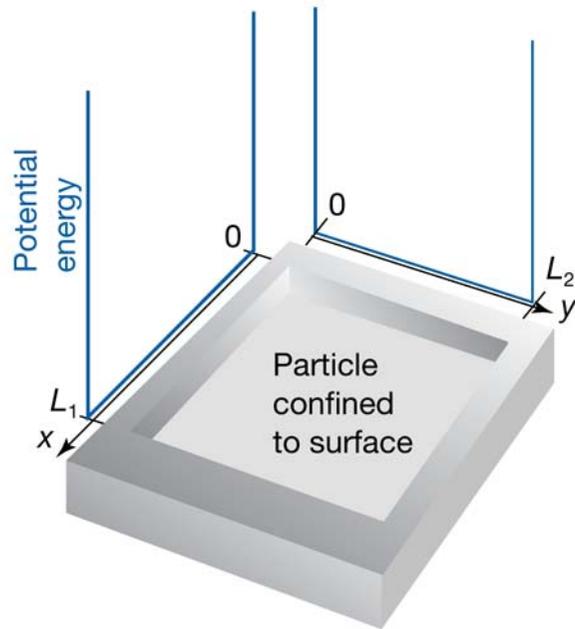
$$\int \Psi(x)^2 dx = 1 = B^2 \int_0^l \text{sen}^2 \left(\frac{n\pi}{l} x \right) dx \Rightarrow B = \sqrt{\frac{2}{l}}$$

Soluciones aceptables de la función de onda de los estados:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{l}x\right) ; n=1,2,3\dots$$



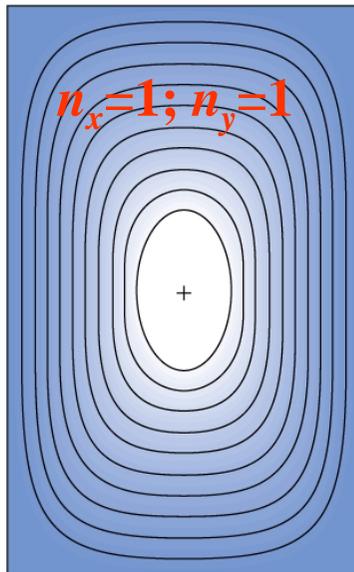
- Funciones de onda del nivel fundamental y primer nivel excitado.
- Función densidad de probabilidad de los mismos niveles.
- Representación de la probabilidad. Puntos de probabilidad máxima y puntos nodales.



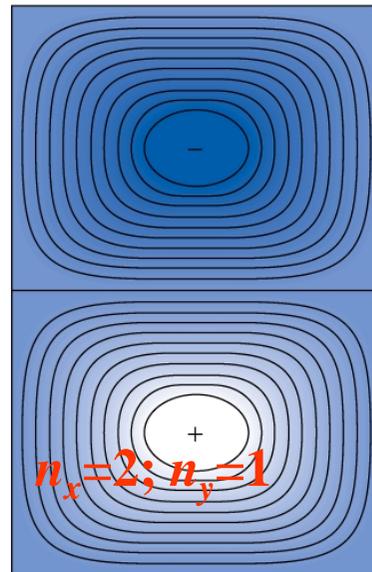
Modelo de una caja bidimensional de longitudes L_1 y L_2 . El potencial al que está sometido la partícula es 0 dentro de la caja e infinito fuera de ella

$$\Psi(x, y) = N \text{sen}\left(\frac{n_x \pi}{L_1} x\right) \text{sen}\left(\frac{n_y \pi}{L_2} y\right)$$

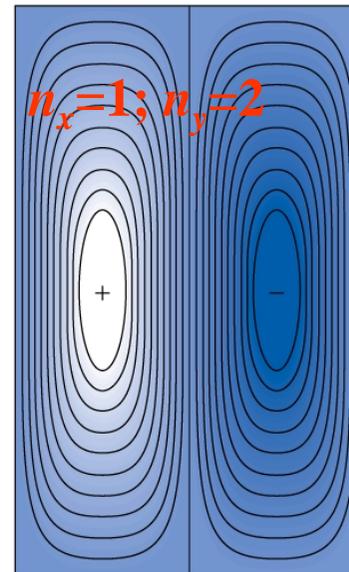
$$E = \frac{h^2}{8m} \left[\frac{n_x^2}{L_1^2} + \frac{n_y^2}{L_2^2} \right] \quad \begin{array}{l} n_x = 1, 2, 3 \dots \\ n_y = 1, 2, 3 \dots \end{array}$$



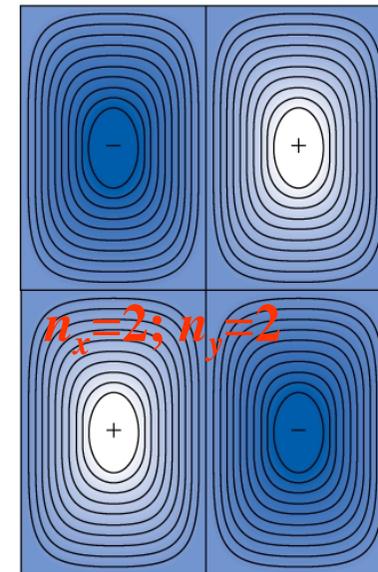
(a)



(b)



(c)



(d)

Si $L_1 = L_2$

$\Psi(1,2)$ y $\Psi(2,1)$

$\Psi(2,3)$ y $\Psi(3,2)$

....

....

$\Psi(n, m)$ y $\Psi(m,n)$

Son funciones de onda distintas (estados distintos) con la misma energía; son ESTADOS DEGENERADOS

Bibliografía

Química General. Vol 1. Enlace Químico y Estructura de la Materia. 8ª Ed. R.H. PETRUCCI, W.S. HARWOOD, F.G. HERRING. Prentice Hall. Madrid. 2002

Química y Reactividad Química. 5ª ed. J. C. KOTZ, P.M. TREICHEL. Ed. Paraninfo-Thomson Learning. Madrid. 2003

Fisicoquímica, I. N. LEVINE, 4ª edición, Ed. Mc Graw Hill, 1996