

Profesor Cátedra: Sr. Ricardo Letelier

Profesor Auxiliar: Magín Torres

Mecánica Cuántica

Se desea construir una celda solar que alimente un dispositivo, el cual tiene un voltaje de operación de entre 3 y 4 [V]. Para ésto se dispone de tres metales cuyas frecuencias umbrales son las siguientes.

metal	ν_0 [Hz]
A	4×10^{14}
B	6×10^{14}
C	7×10^{14}

¿Qué metal utilizaría para construir la calculadora?

Respuesta:

Las longitudes de onda de la luz solar están comprendidas entre 200 [nm] y 700 [nm]. La radiación llega en el espectro comprendido entre éstos dos valores, por lo que tomamos éstos valores como límites. La energía alta está asociada a longitudes de onda pequeñas, por lo que 200 [nm] tendrá asociada una mayor energía. Entonces por el efecto fotoeléctrico

$$E = e \cdot V = h \cdot \nu - h \cdot \nu_0$$

$$V = \frac{h \cdot \nu - h \cdot \nu_0}{e}$$

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Tenemos que para $\lambda=200$ [nm], $E = 9.939 \times 10^{-19}$

Análogamente para $\lambda=700$ [nm], $E = 2.84 \times 10^{-19}$

Sabiendo que la carga del electrón $e = 1.6 \times 10^{-19}$ [Cb] (Coulombs)

Intentamos las distintas frecuencias umbrales y vemos si caen en el rango de operación

Metal	ν_0 [Hz]	$E = h \cdot \nu_0$ [J]	Voltaje a $\lambda=200$ [nm]	Voltaje a $\lambda=700$ [nm]
A	4×10^{14}	2.65×10^{-19}	4.56	0.12
B	6×10^{14}	3.976×10^{-19}	3.73	-0.71
C	7×10^{14}	4.638×10^{-19}	3.31	-1.13

Entonces servirían sólo los metales B y C. Un Voltaje negativo implica un cambio en la polaridad, lo que escapa al problema del diseño de la celda.

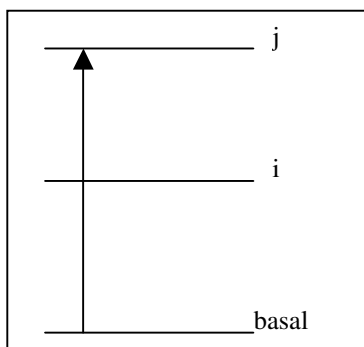
Un átomo Hidrogenoide Li^{+2} en el estado basal absorbe un fotón de energía $1.88 \times 10^{-17} \text{ [J]}$. Al decaer se observa la emisión de dos fotones, un con energía $1.3926 \times 10^{-18} \text{ (J)}$, (llegando el electrón a un estado intermedio) y el otro fotón correspondiente de la transición del estado intermedio anterior hasta el estado basal.

Indique los niveles a los que llegó el electrón y la longitud de onda del segundo fotón emitido.

Respuesta:

Si $E_n = -13.6 \cdot \left(\frac{Z}{n}\right)^2 \text{ [eV]}$, entonces para el hidrogenoide Li^{+2} , $Z=3$ entonces

$$E_n = -122.4 \cdot \left(\frac{1}{n}\right)^2 \text{ [eV]}.$$



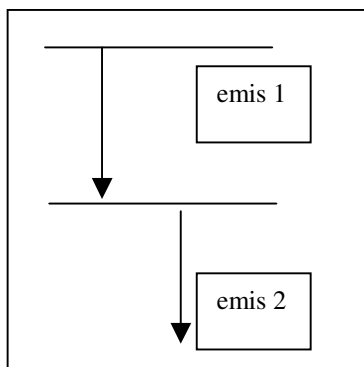
Para la absorción se tiene:

$$\Delta E_{\text{abs}} = 122.4 \cdot \left| \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_j^2} \right| = 117.5 \text{ [eV]}$$

despejando n_j . Se tiene que:

$$n_j^2 = \frac{1}{1 - \left(\frac{117.5}{122.4}\right)} = 24.98 \rightarrow n_j = 5$$

Para las dos emisiones



$$\Delta E_{\text{emis}(1)} = 122.4 \cdot \left| \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{5^2} \right| = 8.70 \text{ [eV]}$$

$$n_j = 3$$

Para la segunda emisión:

$$\Delta E_{\text{abs}} = \Delta E_{\text{emis}(1)} + \Delta E_{\text{emis}(2)}$$

$$\rightarrow \Delta E_{\text{emis}(2)} = 1.74 \times 10^{-17} [\text{J}]$$

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E} = 11.42 [\text{nm}]$$

La serie de Lyman tiene la emisión de mayor energía del espectro del Hidrógeno. Calcule la secuencia a la cual convergen todas las líneas espectrales de la serie de Lyman. ¿Cuál es la longitud de onda y la energía de ésta radiación?

Respuesta:

Si es el espectro del Hidrógeno ($n_i=1$). Las líneas se juntan cuando ($n_f=\infty$). entonces.

$$\nu_{\text{Lyman}} = R_h \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty} \right) = 109677 [\text{cm}^{-1}]$$

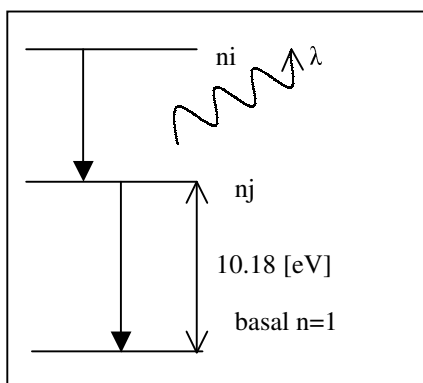
$$\lambda = \frac{1}{109667} = 9.118 \times 10^{-8} [\text{cm}]$$

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 2.18 \times 10^{-18} [\text{J}]$$

Un átomo de Hidrógeno que se encuentra en un estado excitado n_i con energía $E(n_i)$, emite un fotón de longitud de onda igual a $4890 [\text{\AA}]$ quedando en un estado excitado n_j con energía $E(n_j)$, que posee una diferencia de energía con el estado Basal igual a $10.18[\text{eV}]$. Determine $n_i, n_j, E(n_i)$ y $E(n_j)$.

Respuesta:

Hacemos un pequeño Diagrama



Calculamos n_j :

$$\Delta E = 10.18 [\text{eV}] = -13.6 \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{1} \right)$$

$$n_j = \sqrt{\frac{1}{1 - \frac{10.18}{13.6}}} = 3.98 \approx 2$$

Entonces con el valor de $n_j = 2$ podemos calcular n_i . Ésto de la siguiente forma:

$$\Delta E = \frac{1}{\lambda_{\text{foton}}} = -109677 \cdot \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{2^2} \right) \rightarrow n_i = \sqrt{0.25 - \frac{20449.90}{109677}} = 3.97 \approx 4$$

entonces $n_i = 4$, $n_j = 2$ y $n_{\text{basal}} = 1$

Para calcular la energías en [eV], reemplazamos en las fórmulas y se tiene que $E(n_i) = -0.85$, $E(n_j) = -3.40$.

Se utiliza cierta radiación electromagnética en 2 experimentos:

Primero se la hace incidir sobre la superficie de un metal con frecuencia umbral $\nu_0 = 5 \times 10^{14}$ Hz, observando que los electrones son emitidos con una velocidad de 3.7×10^8 cm s⁻¹.

Luego se excitan iones de He⁺ que se encuentran en el estado fundamental. Se desea saber si el electrón llega a algún nivel y a qué velocidad se encuentra en la nueva órbita.

Solución:

Cuando nos hablen de frecuencias umbrales, utilizamos la ecuación de efecto fotoeléctrico.

$E = h\nu - h\nu_0$, en tal caso incluyendo la energía cinética (los electrones escapan con cierta velocidad) la relación queda: $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu_0$. Sólo necesitamos calcular la energía, así que despejamos el término $h\nu$ (fíjense en las unidades, ocupamos sistema CGS... cm, g, s, erg)

$$E_{in} = h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + h\nu_0 = \frac{1}{2}9.109 \times 10^{-28} \left[g \left(3.7 \times 10^8 \left[\frac{cm}{s} \right] \right)^2 + 6.62 \times 10^{-27} [erg \cdot s] 5 \times 10^{14} [Hz] \right]$$

$$E = 6.57 \times 10^{-11} [erg] = 40.98 [eV]$$

Sabemos que un electrón se encuentra en un nivel “permitido” si el número “n” corresponde a un entero (esto es porque las energías son discretas). Así con la relación de Bohr:

$$E = 13.6 \left(\frac{z^2}{n_i^2} - \frac{z^2}{n_f^2} \right) = 13.6 \left(\frac{4}{1} - \frac{4}{n^2} \right) = 40.98$$

$$n = \sqrt{\frac{1}{1 - \frac{40.98}{54.4}}} = 2.01 \approx 2$$

Con tal energía, ahora el electrón se encuentra en el nivel n=2. Entonces la velocidad es:

$$v = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) \frac{1}{m \cdot r}$$

$$r = \frac{n^2}{z} a_0, \text{ con } a_0 = 0.52918 \text{ \AA}$$

Ojo con las unidades de nuevo,

$$r = \frac{4}{2} a_0 = 1.06 \times 10^{-8} [\text{cm}]$$

$$v = 2 \left(\frac{6.62 \times 10^{-27} [\text{erg} \cdot \text{s}]}{2\pi} \right) \frac{1}{9.109 \times 10^{-28} [\text{g}]} \frac{1}{1.06 \times 10^{-8} [\text{cm}]} = 2.18 \times 10^8 \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right]$$

Noten que aquí se utiliza la fórmula de la velocidad POR NIVEL, no se puede utilizar la relación de energía cinética.

¿Cuáles de las siguientes combinaciones de números cuánticos existen?

Solución:

Primero recordemos las reglas que deben cumplir los números cuánticos.

Símbolo	Nombre	Rango
n	Principal	n=0...infinito
ℓ	Acimutal	$\ell=0...(n-1)$
m	Magnético	$m= -\ell, -(\ell-1), ..., -1, 0, +1, ..., \ell-1, +\ell$
s	Spin	+1/2, -1/2

- a. $n=1, l=0, m_l=1, s=+1/2$ no existe puesto que si $l=0$, entonces $m=0$.
- b. $n=9, l=7, m_l=-6, s=-1/2$ existe
- c. $n=2, l=1, m_l=0, s=0$ no existe puesto que $s=0$
- d. $n=1, l=1, m_l=1, s=+1/2$ no existe puesto que si $n=1$, entonces $l=0$.
- e. $n=3, l=2, m_l=-3, s=+1/2$ no existe puesto que si $l=2$, entonces $m=-2,-1,0,+1,+2$
- f. $n=4, l=0, m_l=0, s=-1/2$ existe

Demuestre que el orbital npz posee un plano nodal en el plano X-Y.

Solución:

Vemos las funciones de onda para hidrogenoides, orbital pz implica $l=1, m=0$.

Tomemos el caso $n=2$. $\Psi_{2pz} = R_{2,1}(r) \cdot Y(\theta, \phi)$

$$\Psi_{2pz} = R_{2,1}(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

$$Y_{1,m_l}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta)$$

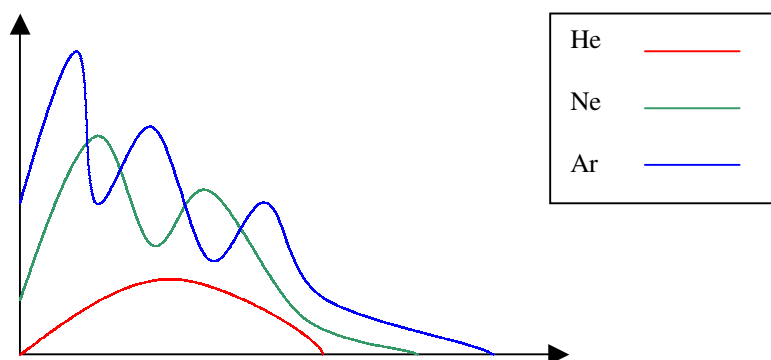
$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3} \left(\frac{Z \cdot r}{a_0}\right) e^{\frac{-Z \cdot r}{2 \cdot a_0}}$$

Recuerden que toda función de onda, posee una parte radial y otra angular.

Como podemos apreciar, la función de onda está en coordenadas esféricas. Un plano nodal es un plano que pasa por el cero de la función de onda. La función se hace nula cuando $\theta=90^\circ$, es decir cuando r pertenece al plano XY.

Las distribuciones de probabilidad radial para los átomos de He, Ne y Ar están graficadas en la siguiente figura. A partir de esto, interprete la forma de éstas curvas aplicando sus conocimientos sobre configuración electrónica, números cuánticos y carga nuclear efectiva.

Solución: Cada 'peak' corresponde a una capa con n distinto, las subcapas están más cerca del nucleo para los elementos pesados debido a que la carga nuclear aumenta ($+Z \cdot e$).



Se deben identificar dos elementos químicos Ω y Φ . Para lo cual dispone de la siguiente información.

	Ω	Φ
Relación de Radios	$r(\Omega^+) \ll r(\Omega) < r(\Omega^-)$	$r(\Phi^+) < r(\Phi) < r(\Phi^-)$
Propiedades Magnéticas	Ω^+ diamagnético Ω paramagnético Ω^- diamagnético	Φ^+ : diamagnético Φ : paramagnético Φ^- : paramagnético
$Y_{m,l}(\theta, \varphi)$ (función de onda)	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
$R_{n,l}(r)$ (función de onda)	2 regiones nodales	-
PI hidrogenoide	-	2298.4 [eV]

Solución:

Para Ω

- Como la parte angular de la función de onda no depende de ángulos, es un orbital s.
- Para ver si es un ns^1 o un ns^2 , vemos propiedades magnéticas. ns^1 es paramagnético y ns^2 es diamagnético.
- La diferencia entre radios no aporta mucho, pero confirma que está en el grupo IA.

Las prop. periódicas indican que el radio aumenta a medida que bajamos en la tabla.

Y la diferencia entre el radio del catión y del elemento neutro se debe a la transición del nivel (n-1) al nivel n.

- Si la parte radial posee 2 nodos (es decir 3 "guatas" o peaks) implica que está en el grupo 3 (n=3).

Entonces la configuración del elemento es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Es decir $Z=11$, corresponde al Na (Sodio).

Para Φ

- La parte angular de la función de onda depende de los ángulos y de un $\cos(\theta)$, es decir es un orbital p_z .
- La información sobre radios no es relevante.
- Las propiedades magnéticas indican que es paramagnético, lo que excluye al gas noble (np^6). los demás np (1 al 5) son paramagnéticos... Nos guiamos por la propiedad magnética del anión que es diamagnético, la única posibilidad es que el átomo neutro sea (np^1).
- Para saber cuál es n, vemos la información del PI de su hidrogenoide. Es

$$\text{decir PI} = 13.6 \cdot \left(\frac{Z^2}{1^2} - \frac{Z^2}{\infty} \right) [\text{eV}] = 2298.4 \rightarrow Z^2 = 169 \rightarrow Z = 13$$

Es decir el elemento tiene configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, ($Z=13$) lo que corresponde al Aluminio.

—

Sabemos que la energía en un átomo está dada por la relación:

$$E = -R_H \cdot \left(\frac{Z}{n} \right)^2 \quad \text{Donde } R_H = 13.6 [\text{eV}]$$

Si $Z=1$ y un conjunto de éstos átomos son irradiados con energía igual a

- $2 \cdot R_H$
- $0.5 \cdot R_H$
- $0.75 \cdot R_H$

Explique que sucedería en cada caso:

Supuestos:

- Los átomos están en estado basal ($n=1$)
- Luego se les irradia con energía... Es decir hay transiciones entre niveles...

Igualamos las energías y vemos qué sucede con el estado final de n (nivel energético).

La energía irradiada debe ser igual al de la transición entre n y el estado basal, por lo tanto.

$$E_{\text{irradiada}} = -R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{1} \right)$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{E}{R_H}}}$$

Para $E = 2 \cdot R_H$, n toma un valor imaginario... por lo tanto no hay transición (no tiene sentido físico). Otra interpretación es que la energía aplicada es mayor que R_H , por lo que el electrón sale despedido con energía cinética igual a la diferencia de ambas... Es decir $K=R_H$.

Para $E = 0.5 \cdot R_H$, n toma el valor 1.41. Esto implica que la energía no fue la suficiente como para que hubiera transición, no hay transición.

Para $E = 0.75 \cdot R_H$, n toma el valor de 2. Es decir hay transición desde el estado basal hasta el nivel 2 (Se da la energía justa para que exista).

Orbitales, órbitas y funciones de onda...

Una *órbita* se define como una trayectoria que sigue una partícula u objeto sobre otra, por ejemplo: Planetas y un electrón en un modelo atómico simplificado.

Para la nueva teoría y modelo atómico se define que el electrón no describe órbitas sobre el núcleo, sino que se encuentra en *regiones probabilísticas* alrededor de éste, a esto se le conoce como *orbital atómico*. Estos orbitales nos indican una región en el espacio donde vive el electrón, pero no sabemos cómo ni donde se va a mover. Las órbitas

dependen de los números cuánticos y de obviamente la posición del electrón alrededor del núcleo. La posición se define en coordenadas esféricas, quedando la función de onda como:

$$\Psi_{n,m,l}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{m,l}(\theta,\varphi)$$

Como pueden apreciar ésta función de onda se puede descomponer entre una parte radial (depende del radio) y una angular (de los ángulos de las coordenadas esféricas).

Ahora nos interesa saber cuál es la probabilidad de encontrar al electrón en una cierta posición dentro de ésta región, existen zonas de mayor *densidad de probabilidad* es decir que tengo una buena posibilidad de encontrarlo ahí. Tal como vimos en partícula en la caja, la probabilidad venía dada por:

$$\int \Psi(r,\theta,\varphi)^2 \partial r \cdot \partial \theta \cdot \partial \varphi$$

Si graficamos éstas funciones obtendremos un volumen, el cual corresponde a la "forma física del orbital".

Nos interesa aún más estudiar la parte radial de ésta función de onda. Si se graficara el cuadrado de la parte radial (Fig 1), obtendríamos la densidad de probabilidad para distintos orbitales (recuerden que dependen de los números cuánticos y éstos definen orbitales). Con esto se tiene que la función para un orbital $1s$ ($n=1, l=0$) no tiene nodos, mientras que para un $2s$ ($n=2, l=0$) tiene uno y para un $3s$ dos. Nótese el cambio para los orbitales tipo d ($l=2$) y que los orbitales s no parten de cero.

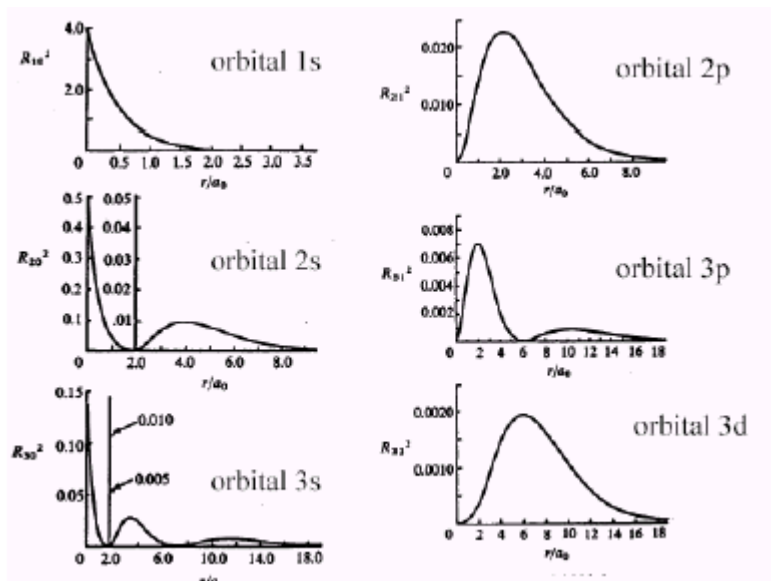
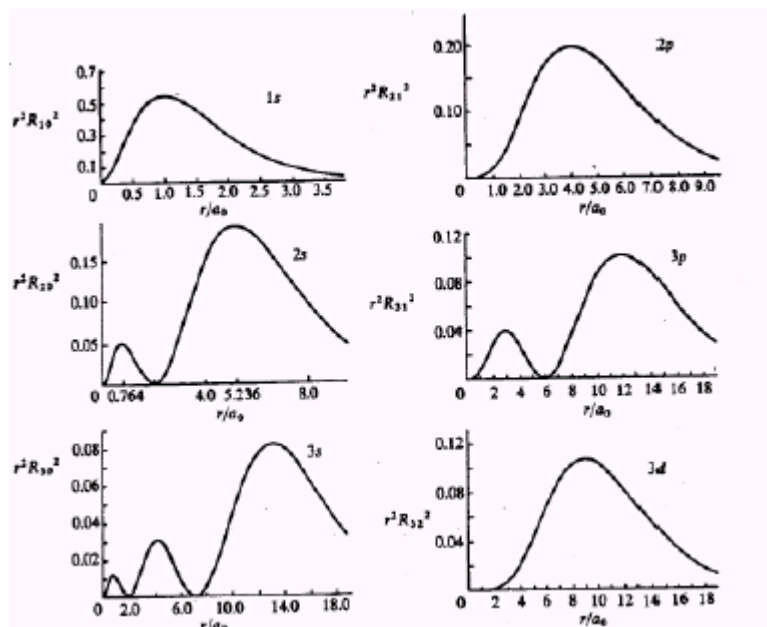


Fig 1. Gráficas del cuadrado de la parte radial.

Ahora si graficamos la función distribución radial de probabilidad (esto es con la integral), se obtendrían los siguientes gráficos:



¿Qué nos dice esto?. Que los valores más elevados nos indican mayor probabilidad de encontrar al electrón. Ahora, si aumento el radio o la distancia electrón-núcleo... ¿No debería bajar las chances de encontrar al electrón?. Tomemos el ejemplo del 3s, acá se asume que el electrón "vive" y se encuentra energéticamente estable en ese nivel de energía. Por lo tanto es más probable que lo encuentre allí.