

ORBITALES ATÓMICOS HIDROGENOIDES p

La enseñanza del tema de orbitales atómicos en la Química de Enseñanzas Medias, siempre es muy problemática, por la interpretación matemática de la función de onda, de su cuadrado y la densidad de probabilidad radial. Para intentar aclararlo, vamos a aplicar dichos conceptos a los orbitales atómicos 2p y 3p. Se han elegido precisamente estos orbitales porque siempre dan lugar a preguntas curiosas por parte del alumno, que todavía no sabe dissociar el concepto de órbita del de orbital y el de densidad de probabilidad.

Muchas veces hemos escuchado comentarios tan curiosos referidos a los orbitales p como que “los electrones hacen ochos junto al núcleo”, que ¿cómo era posible que un electrón pasara por el núcleo desde una parte del orbital a otra? Para intentar que comprendan esto, diremos que los orbitales atómicos son consecuencia de un tratamiento matemático, partiendo de la ecuación de una onda, al cuadrado de su característica fundamental o función de onda se le atribuyó un significado físico asociándolo a la densidad de probabilidad de encontrar al electrón, a una determinada distancia del núcleo atómico. Así como se ha visto en el tema de OAs, la máxima densidad de probabilidad radial para la función ψ_{1s} , coincidía con el radio de Bohr para el hidrógeno en su estado fundamental.

Funciones de onda ψ p radiales

Para representar los OAp se han elegido las funciones de onda ψ del hidrógeno para los diferentes valores de los números cuánticos n, siempre con $l=1$. (figuran en cualquier libro de Química Inorgánica o de Química Física de nivel universitario).

Las ecuaciones que dan los valores de ψ para $n=2, l=1$ y $n=3, l=1$, en su expresión radial, aplicadas al átomo de hidrógeno ($Z=1$) y en función del radio de Bohr, son respectivamente:

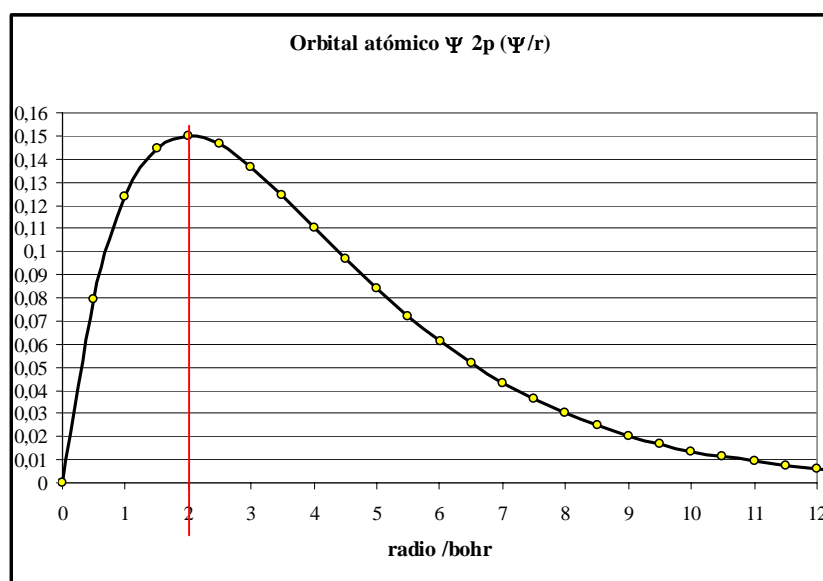
$$\Psi_{2p} = k_1 r e^{-\frac{r}{2}} \quad \text{y} \quad \Psi_{3p} = k_2 r(6-r)e^{-\frac{r}{3}}$$

Los factores numéricos k que aparecen multiplicando ambas funciones se determinan con las condiciones de normalización, que implican que la probabilidad total de encontrar al electrón en el espacio es 1.

Así, aplicando $\int r^2 (k_i \psi_i)^2 dr = 1$, se obtiene que $k_1=0,204$ y $k_2=0,0202$.

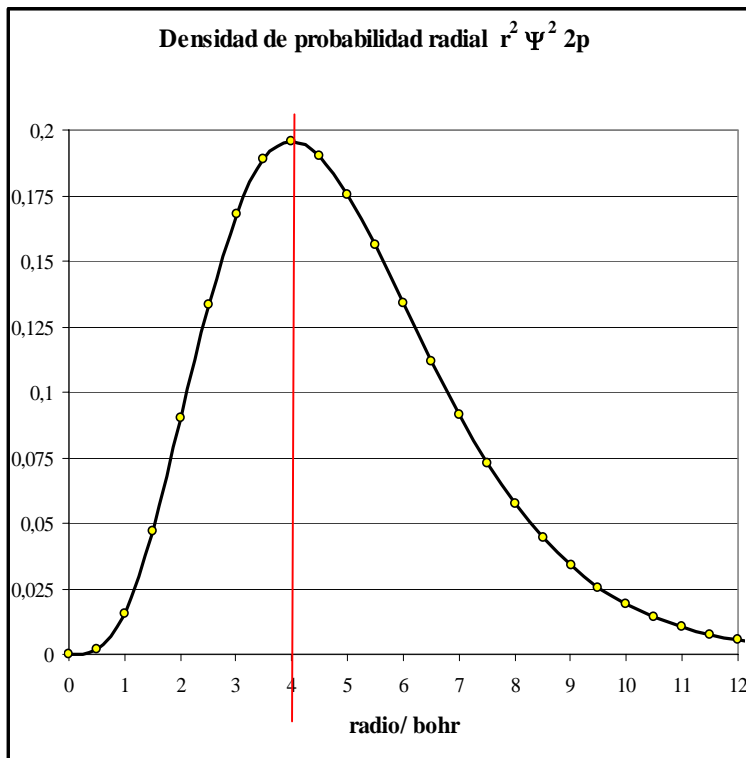
Si se representan mediante una hoja de cálculo, se obtienen las siguientes gráficas:

Orbital atómico hidrogenoide 2p



Representando ψ_{2p} en función de la distancia al núcleo en radios de Bohr, se obtiene la gráfica de la fig 1, que indica la existencia de un valor máximo de ψ a dos radios de Bohr o bohr, del núcleo (los máximos se fijan con una línea roja)

Fig. 1



Si la función ψ se eleva al cuadrado, se obtiene la densidad de probabilidad, que multiplicada por r^2 , da la densidad radial de probabilidad. La gráfica de la figura 2 representa esa densidad radial de probabilidad frente a r , en bohr. En la misma se aprecia un máximo a 4 bohr del núcleo.

Fig. 2

OA 3p

Si se repite el método y aplica a la ecuación de ψ_{3p} se obtienen las siguientes gráficas:

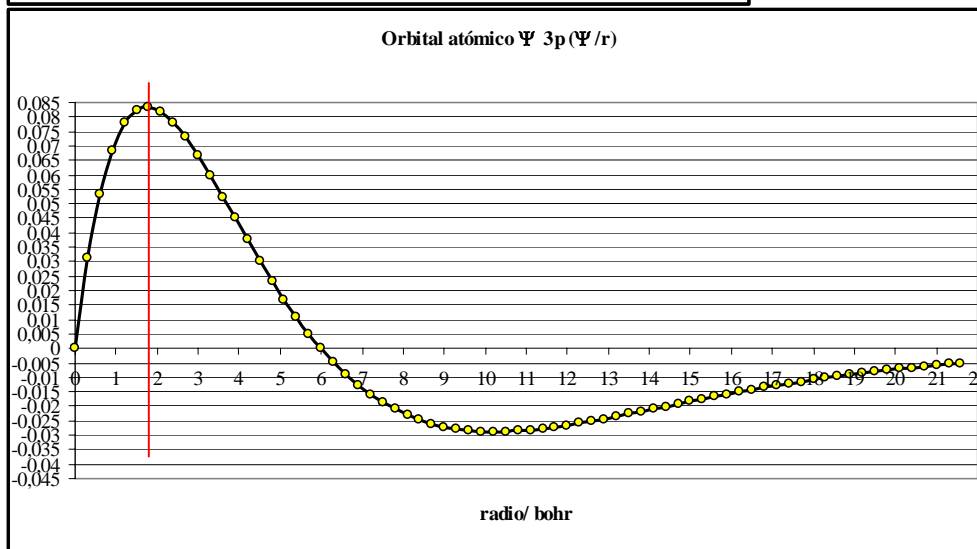


Fig. 3

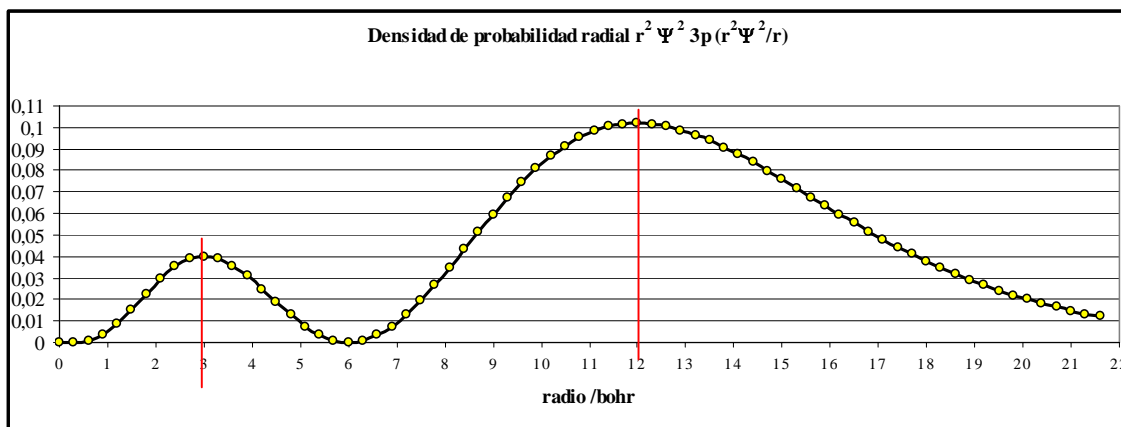


Fig. 4

En la figura 3 el máximo de ψ_{3p} en función del radio está a 1,8 bohr (hay un efecto de penetración o acercamiento al núcleo al aumentar n), pero en la figura 4, se observa que el primer máximo de la densidad de probabilidad radial tiene lugar a unos 3 bohr de distancia al núcleo, mientras que el segundo lo hace a unos 12 bohr. La función se anula para valores de $r = 0$ y 6 bohr. Este último valor indica que a esa distancia existe una superficie nodal, esto es, una superficie en la cual la densidad radial de probabilidad es cero.

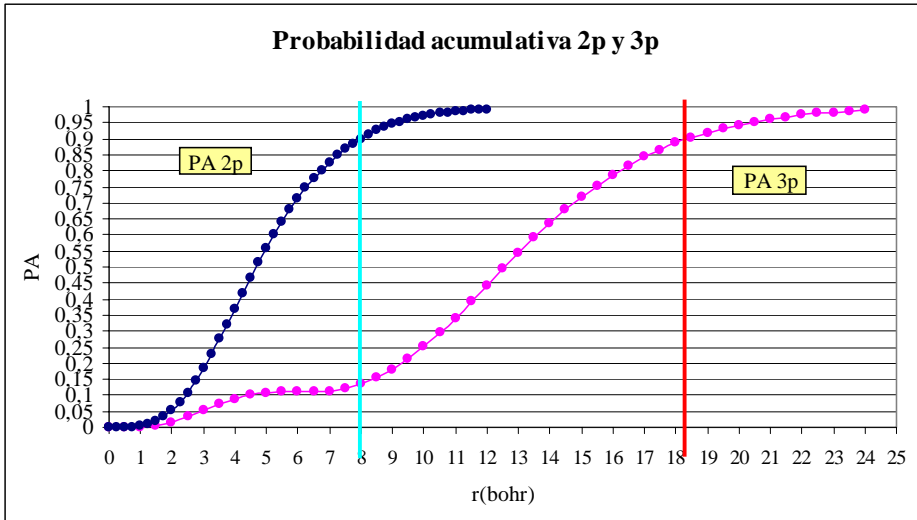


Fig. 5

La representación de la función que da la probabilidad acumulativa (PA) con la distancia al núcleo para los OAp realizada mediante cálculo numérico a partir de la suma de los valores $r^2\psi^2$ multiplicada por dr , se muestra en la fig 5.

Si se considera el OA como la superficie que encierra el 90% de densidad de probabilidad radial, se tendrá que para el OA 2p, la distancia de extensión es de 8,1 bohr (si fuera el 99% sería 11 bohr), mientras que para el OA 3p, es de 18,5 bohr (para el 99% sería de 24,5 bohr).

Sin embargo para orbitales determinados por condiciones cuánticas en las que $l > 0$, la componente radial se ve influenciada por una componente angular que condicionará la forma del orbital y modificará las zonas de máxima probabilidad. Ahora existirán tres variables: r , y los ángulos ϕ y θ , que forma r con los ejes .

De esta forma la función ψ debe reunir ambas componentes, tomando similares valores para cada par (n,l) . Según el valor empleado de m (1, 0, y -1) se orientará sobre diferente eje de coordenadas.

Para representar el OA de forma completa, se usará un programa de dibujo tridimensional, en ejes cartesianos, lo que implicará pasar de coordenadas polares a rectangulares con las conversiones necesarias.

En este caso $x = r \sin \phi \cos \theta$, $y = r \sin \phi \sin \theta$, y $z = r \cos \theta$ y $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$

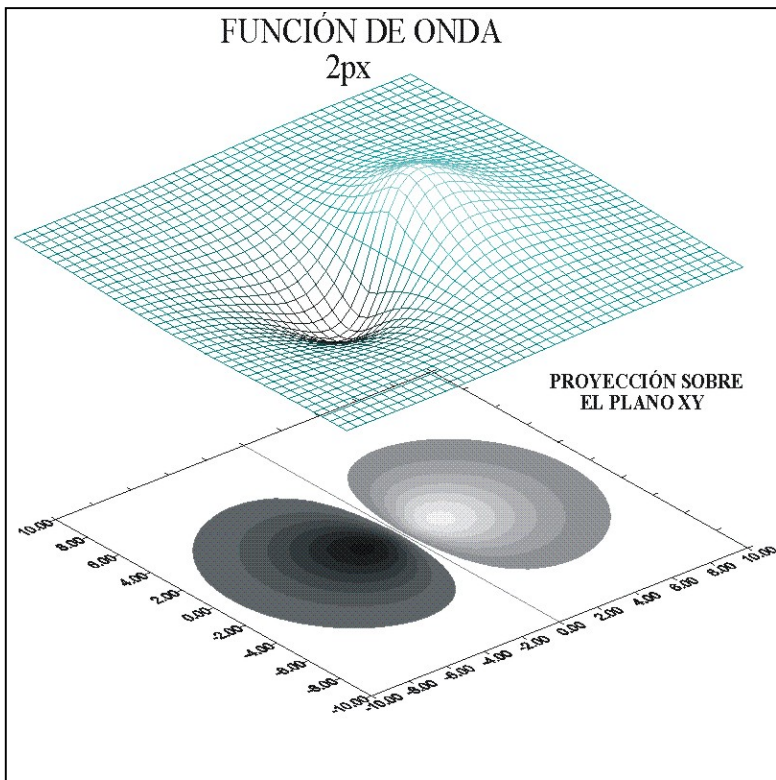
Las funciones características de los orbitales atómicos 2p toman las expresiones siguientes para el caso del hidrógeno $Z=1$, y en función del radio de Bohr:

$$\Psi(2,1,0) = 0,1ze^{-\frac{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{2}} \quad \text{que corresponde al OA } 2p_z$$

$$\Psi(2,1,1) = 0,1xe^{-\frac{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{2}} \quad \text{que corresponde al OA } 2p_x$$

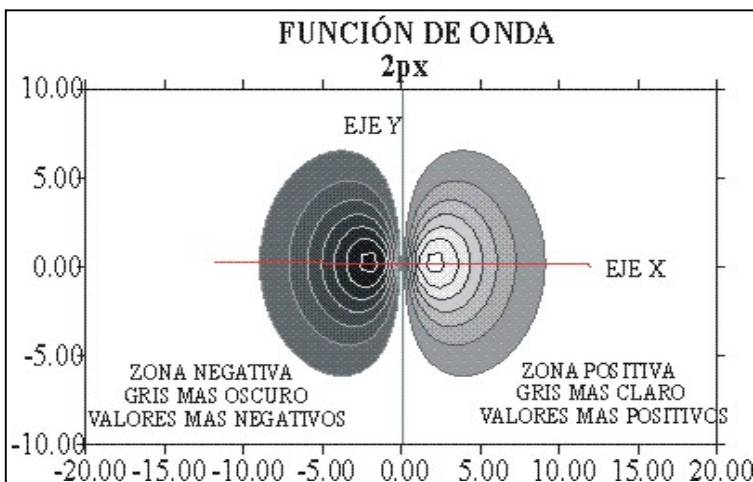
$$\Psi(2,1,-1) = 0,1ye^{-\frac{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{2}} \quad \text{que corresponde al OA } 2p_y$$

Se va a representar como ejemplo la función ψ_{2p_x} . El programa matemático empleado, genera una malla superficial, en la que cada punto (x,y) corresponde valor de ψ . Como se trabaja sobre el plano XY, se hace $z=0$.



Dado que los valores de ψ pueden ser positivos o negativos, la malla superficial contendrá “montañas $\psi > 0$ y “abismos”, $\psi < 0$. Los abismos corresponden a valores negativos y en los dibujos se representan en la escala de grises hacia el negro; cuanto más oscuro, más negativo, mientras que los valores positivos se toman en la escala de grises hacia el blanco, cuanto más blanco más positivo (fig.6). La proyección sobre el plano XY, conforma unas superficies de nivel, que determinarán la forma del orbital atómico 2p, con dos lóbulos bien diferenciados, debido a la aparición de un plano nodal, puesto que $l=1$, que será la característica de todos los OAp

Fig. 6

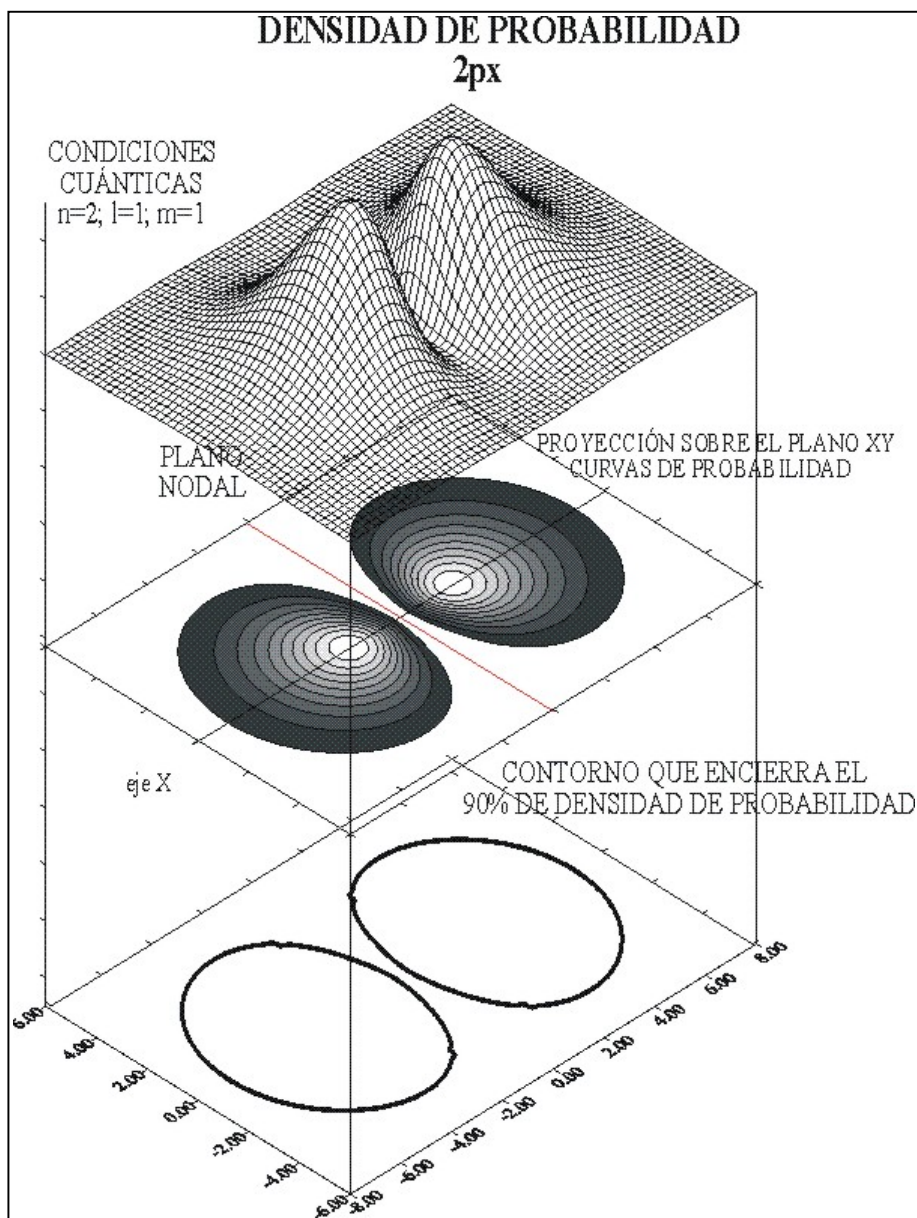


En la figura 7, se observa el plano de dichas superficies y curvas de nivel en las que ψ es constante. El máximo ocurre a los 2 bohr, tal como se mostraba en la gráfica de la función radial (fig. 1).

Estas funciones son las que se tomarán para formar los orbitales híbridos, o se superpondrán para formar los diferentes tipos de enlace covalente, siempre entre “lóbulos” del mismo signo.

Fig. 7

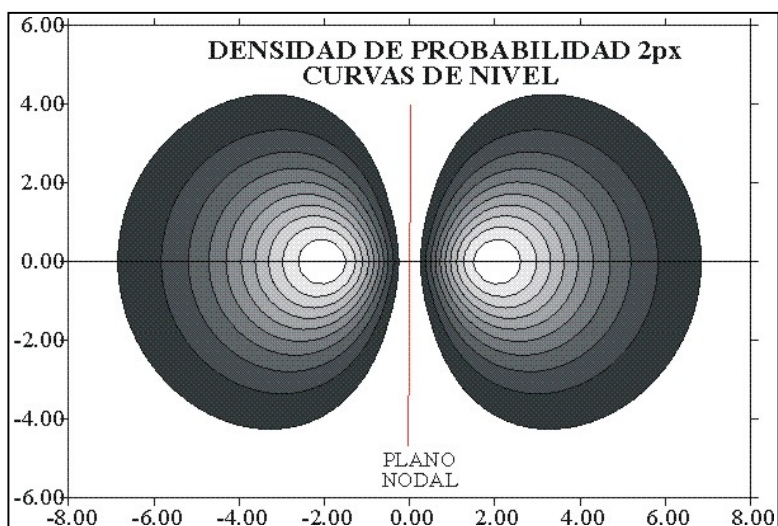
Si se eleva la función ψ al cuadrado se obtiene la densidad de probabilidad que se representa en las figuras 8 y 9. Esta última se puede comparar con la gráfica de la función de onda $2p_x$, que se da en la figura 7 y observar cómo se modifica el tamaño de la línea de contorno y las isolíneas correspondientes. En este caso cada punto de la malla superficial indicará una densidad de probabilidad, que al proyectarse sobre el plano base (el XY para el OA $2p_x$), producirá las curvas de nivel de probabilidad en las que ψ^2 es constante.



La línea de contorno en el plano a que se haga referencia o superficie límite (si se tratara de volúmenes), indicará la zona del espacio que encierra una densidad de probabilidad acumulativa del 90% que es lo que se dibuja habitualmente como orbital atómico.

En la figura 8, se observa la génesis del orbital atómico $2p_x$, obtenida a partir de las soluciones de la ecuación de Schrödinger para los valores indicados en coordenadas rectangulares (visión tridimensional), la visión de los diagramas de contorno con la distribución probabilística acumulativa sobre en plano XY, y por fin lo que se dibuja generalmente como OA $2p_x$, esto es la línea de contorno que encierra el 90%. El máximo tal como que se observaba en la gráfica de ψ/r , tiene lugar a los 2 bohr.

Fig. 8



En la figura 9, se aprecia con detalle el mapa de contorno de las superficies de nivel de probabilidad constante, cuyo perímetro externo correspondería al dibujo en el plano del OA $2p_x$, dado que acumularía el 90% de probabilidad.

Si se opera de la misma forma con la función ψ_{3p_x} , se obtienen las figuras 10 y 11

Fig. 9

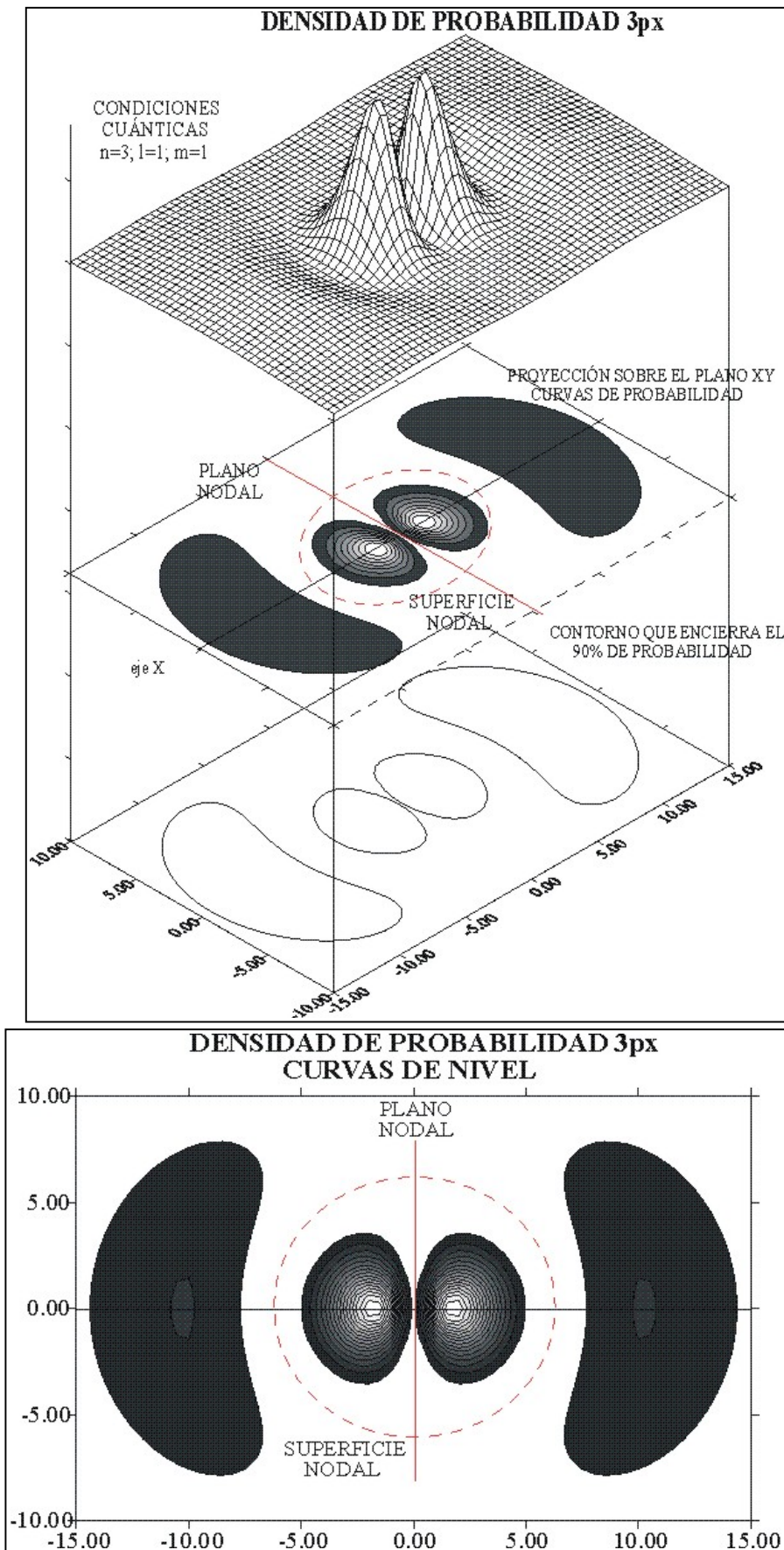


Fig. 11

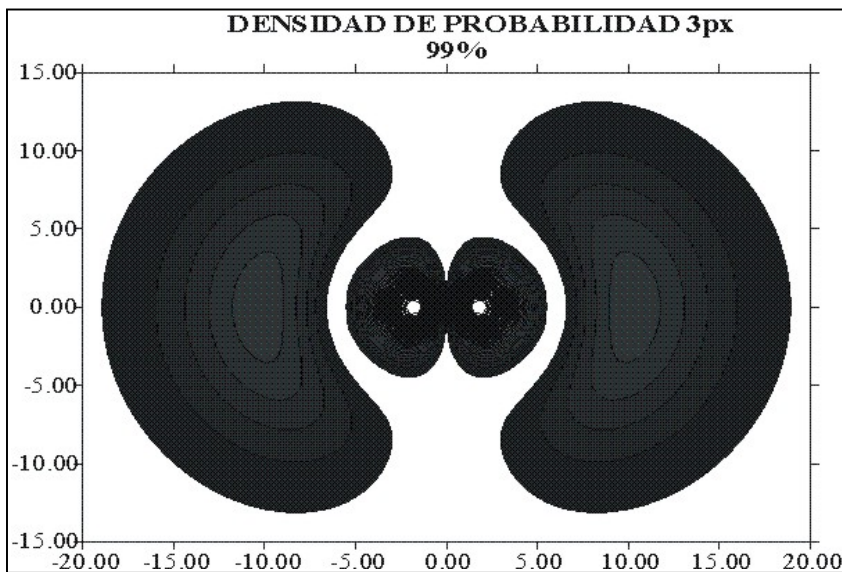
La figura 10, corresponde a la gráfica tridimensional de la densidad de probabilidad para el OA $3p_x$, y a través de ella se puede comparar con la obtenida para el OA $2p_x$.

Debe observarse la forma real del orbital, en comparación con lo que normalmente se lee en los textos. Como se ve, y pese a lo que se cree la forma del OA $2p_x$, no coincide exactamente con la del OA $3p_x$. Aparece una superficie nodal que corresponde a los valores de $\psi^2=0$. El número de superficies nodales de un orbital atómico depende de los números cuánticos n y l , a través de la expresión: $n-(l+1)$, o sea $3-2=1$. El mayor máximo ("montaña más alta), tiene lugar aproximadamente a 1,8 bohr. La superficie nodal a 6 bohr. La línea de contorno, llega casi a los 15 bohr (para el 90%).

Fig. 10

En la figura 11 se aprecia con detalle el mapa de las curvas de nivel de densidad de probabilidad radial, que permite una mejor comparación con las que corresponden al OA $2p_x$. Siempre las distancias estarán referidas a bohr.

Sin embargo si se dibujara el OA como la línea que abarca 99% de densidad de probabilidad acumulativa, debido a la pequeña pendiente que tiene la superficie ψ^2 , la forma de la línea de contorno, y por lo tanto de lo que se dibuja como orbital atómico en el plano, cambiaría bastante, como se observa en la figura 12



Si se hiciera girar la línea de contorno externa dada sobre el eje X se produciría la representación espacial del orbital atómico 3p_x.

En aquellos orbitales en los que aparezcan superficies nodales interiores, éstas quedarían prácticamente tapadas en la rotación, por eso la visión espacial no las contiene.

Fig. 12

Hasta ahora se han visto las funciones de onda y las densidades de probabilidad sobre el eje X (m=1). Se trabajaría de la misma forma sobre otro eje. Si se representa la función ψ_{2p_y} (m=-1), las gráficas serían las dadas en las figuras 13 y 14. Como se observa, la forma es la misma y lo único que varía es la orientación sobre el mencionado eje.

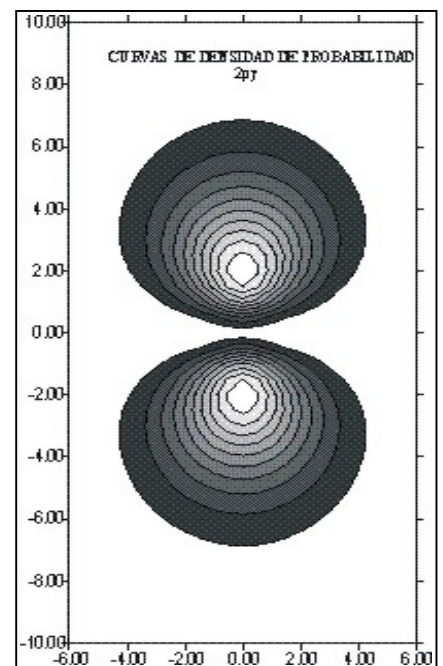
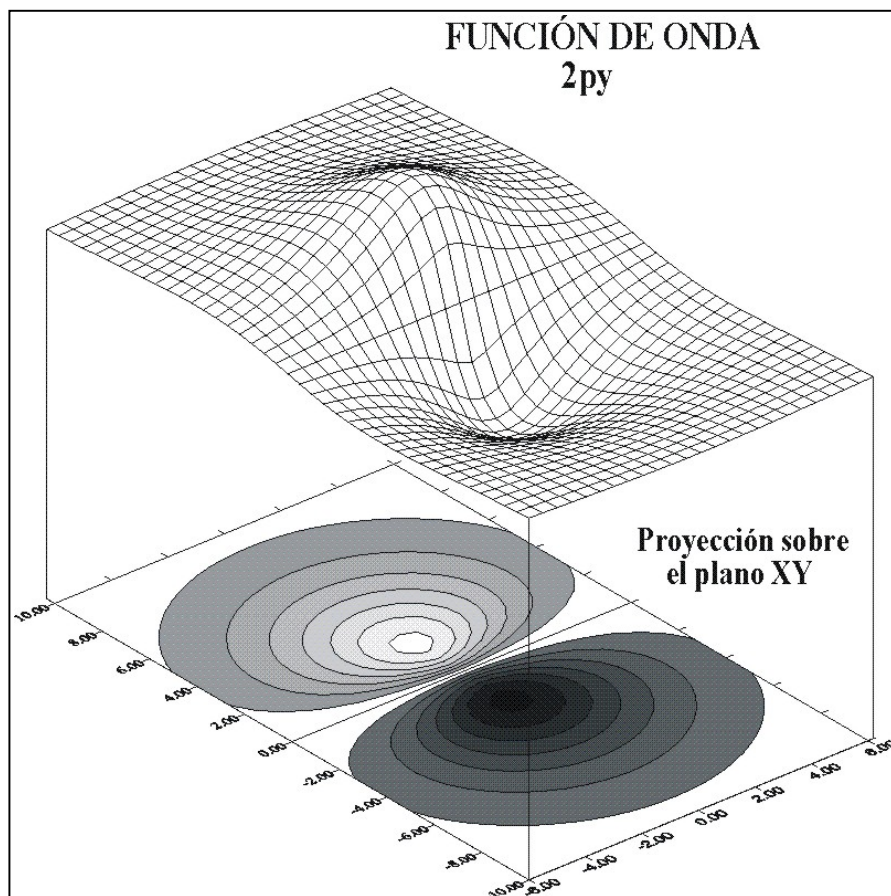


Fig. 13

Fig. 14