P2. Un modelo de molécula de HCl

La molécula de cloruro de hidrógeno está formada por los iones, Cl^- y H^+. Como la masa del primero es mucho mayor que la del segundo, podemos adoptar como modelo sencillo que el Cl^- está en reposo en $x = 0$ y que el H^+ puede moverse a lo largo del eje X, tal como se representa en la figura 1a.

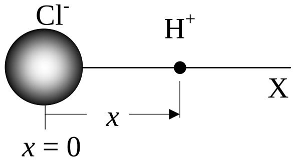

Fig. 1a

Consideraremos que el HCl está en estado gaseoso para que cualquiera de sus moléculas esté poco perturbada por la presencia de otras vecinas. En estas condiciones, el Cl^- de una molécula ejerce una fuerza de atracción electrostática sobre el H^+. Pero para que el sistema (la molécula de HCl) permanezca en equilibrio con los iones separados una distancia x_e, (fig. 1b), es necesario además que sobre el H^+ se ejerza una fuerza de repulsión, muy fuerte a distancias cortas y que decrezca rápidamente a distancias interiónicas grandes comparadas con la de equilibrio.

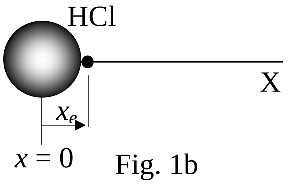

Fig. 1b

Por ello, debido a la presencia del Cl^-, el H^+ tiene una energía potencial[1] que viene dada por la siguiente expresión:

$$U(x) = -k\frac{e^2}{x} + \frac{B}{x^9}$$

donde $k = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 8{,}987 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2/C^2}$, $e = 1{,}602 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$ y B una constante positiva.

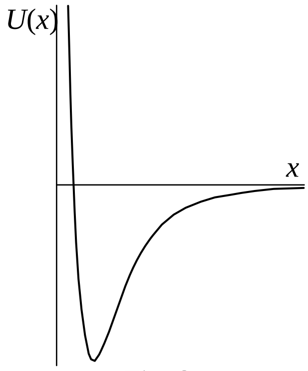

Fig. 2

Esta energía potencial se representa en la figura 2.

1º Teniendo en cuenta que en el equilibrio la fuerza sobre el H^+ debe ser nula, determine la distancia de equilibrio x_e.

2º Deduzca que la expresión de la energía potencial, $U(x)$, puede escribirse en función de x_e de la siguiente forma:

$$U(x) = ke^2\left(-\frac{1}{x} + \frac{x_e^8}{9x^9}\right) \qquad (1)$$

El ión H^+ no está nunca en reposo en la posición de equilibrio $x = x_e$. Para "entretenerse" realiza pequeñas oscilaciones en torno a x_e. Esto significa que cuando la distancia de separación es $x \approx x_e$ se comporta como si el H^+, de masa m_H, estuviese unido a un muelle de constante K y, por lo tanto, su energía potencial (elástica) sería:

$$U(x) = \frac{1}{2}K(x - x_e)^2 + cte \qquad (2)$$

En consecuencia, la expresión de la energía potencial (1) deberá coincidir con (2) cuando $x \approx x_e$.

3º Haga un desarrollo en serie de Taylor[2] para $U(x)$ en torno a $x = x_e$, con las aproximaciones que estime oportuno y deduzca el valor de la constante K de la energía potencial elástica (2).

---

[1] Recuerde que la diferencia de energía potencial se define a partir de la expresión $dW = F\,dx = -dU$

[2] El desarrollo en serie de Taylor de una función $f(x)$ en torno a un punto x_0 es una importantísima herramienta matemática. El desarrollo es:

$$f(x) = f(x_0) + \frac{1}{1!}\left(\frac{df}{dx}\right)_{x=x_0}(x - x_0) + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2 f}{dx^2}\right)_{x=x_0}(x - x_0)^2 + \ldots$$

4º Determine la frecuencia de oscilación, f, del H+ en torno a su posición de equilibrio.

5º Experimentalmente se encuentra que $f = 8{,}66 \times 10^{13}$ Hz. Sabiendo que la masa del H^+ es $m_{\mathrm{H}} = 1{,}67 \times 10^{-27}$ kg, calcule el valor de x_e.

6º Determine y calcule la energía, W_d, que hay que aportar a un mol de HCl para separar completamente los iones de cada una de sus moléculas (Energía de disociación). El número de Avogadro es $N_A = 6{,}022 * 10^{23}$ moléculas/mol.

Solución

1º Si la energía potencial del H^+ es

$$U(x) = -k\,\frac{e^2}{x} + \frac{B}{x^9}$$

la fuerza que actúa sobre él es

$$F(x) = -\frac{dU}{dx} = -ke^2\,\frac{1}{x^2} + \frac{9B}{x^{10}}$$

por lo que la posición de equilibrio se obtiene de

$$F(x) = -\frac{dU}{dx} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{x_e = \left(\frac{9B}{ke^2}\right)^{1/8}}$$

2º Despejamos B en la expresión anterior y la sustituimos en la de $U(x)$,

$$\boxed{U(x) = ke^2\left(-\frac{1}{x} + \frac{x_e^8}{9x^9}\right)}$$

como se trataba de demostrar.

3º Empleando la expresión del desarrollo de Taylor que se indica en la nota 2 a pié de página, el desarrollo de $U(x)$ resulta:

$$U(x) = U(x_e) + \left(\frac{dU}{dx}\right)_{x_e}(x - x_e) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dx^2}\right)_{x_e}(x - x_e)^2 + \dots$$

Como $\left(\dfrac{dU}{dx}\right)_{x_e} = 0$

el primer término del desarrollo es el cuadrático en $x - x_e$. Los siguientes dependen de potencias crecientes por lo que son despreciables frente al anterior, dado que $x - x_e \approx 0$, por lo que

$$U(x) = U(x_e) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dx^2}\right)_{x_e}(x - x_e)^2$$

Comparando con la expresión de la energía potencial elástica que se da en el enunciado resulta,

$$K = \left(\frac{d^2U}{dx^2}\right)_{x_e}$$

y como

$$\frac{d^2U}{dx^2} = ke^2\left(-\frac{2}{x^3} + \frac{10\,x_e^8}{x^{11}}\right) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{d^2U}{dx^2}\right)_{x_e} = \frac{8ke^2}{x_e^3} \quad \Rightarrow \quad \boxed{K = \frac{8ke^2}{x_e^3}}$$

4ª Si K es la constante del muelle equivalente, la frecuencia angular de las oscilaciones de una masa m es

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{m}}$$

Luego en nuestro caso en el que la masa m es la del ión hidrógeno, m_H, la frecuencia de las oscilaciones será:

$$f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{m}\left(\frac{d^2U}{dx^2}\right)_{x_e}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{8ke^2}{m_{\mathrm{H}}x_e^3}}}$$

5º Despejando x_e de la expresión anterior,

$$x_e = \left(\frac{2ke^2}{\pi^2 f^2 m_{\mathrm{H}}}\right)^{1/3} \quad \Rightarrow \quad \boxed{x_e = 1{,}55\times 10^{-10}\ \mathrm{m} = 0{,}15\,\mathrm{nm}}$$

Este resultado es coherente con el valor de la longitud de enlace del HCl[3], $x_e = 1{,}2746\times 10^{-10}$ m .

6º En la figura 2 del enunciado se pone de manifiesto que la energía potencial del el ión hidrógeno sólo será nula cuando se encuentre muy alejado del origen, en el que se supone que está el ión Cl. Esto equivale a decir "matemáticamente", que será nula cuando la distancia tienda a infinito. Por tanto, la energía w_d que es preciso aportar a la molécula es igual a $-U(x_e)$, es decir

$$w_d = -U(x_e) = -ke^2\left(-\frac{1}{x_e} + \frac{x_e^8}{9x_e^9}\right) = \frac{8ke^2}{9x_e} \quad \Rightarrow \quad w_d = 1{,}32\times 10^{-18}\ \mathrm{J}$$

Luego, para disociar un mol de HCl, la energía necesaria será,

$$W_d = N_A\, w_d \quad \Rightarrow \quad \boxed{W_d = N_A \frac{8ke^2}{9x_e}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{W_d = 7{,}96\times 10^2\ \mathrm{kJ/mol}}$$

[3] CRC Handbook of Chemistry and Physics. 83rd Edition. 2002.