

# Tema 2.

## Los átomos: estructura electrónica.

1. Introducción.
2. Antecedentes de la mecánica ondulatoria.
3. Mecánica ondulatoria.
4. Orbitales atómicos.
5. Configuraciones electrónicas.

# 1. Introducción

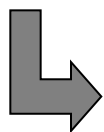
La **Teoría Atómica** de Dalton (1805) marca el principio de la era moderna de la Química, al afirmar que:

*“La materia está formada por partículas muy pequeñas llamadas **átomos**.”*

Los **átomos** de un elemento son idénticos en tamaño, masa y propiedades químicas.

Los **compuestos** están formados por átomos de más de un elemento en determinadas proporciones

En una **reacción química** los átomos, ni se crean ni se destruyen, se separan o combinan.



Leyes Ponderales

{  
Ley de las Proporciones Definidas  
Ley de las Proporciones Múltiples  
Ley de las Proporciones equivalentes.

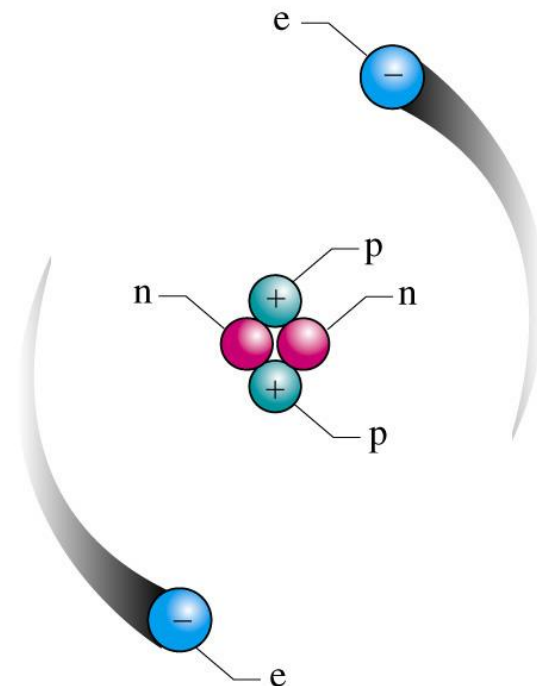
A finales del s.XIX fueron descubiertas partículas menores y más ligeras que los átomos —————> **Estructura atómica**

Los átomos están formados por un **núcleo** y **electrones**.

El núcleo está formado por **protones** y por **neutrones**.

El protón tiene la misma carga pero de signo contrario que el electrón.

Cada núcleo contiene igual número de protones que electrones tiene el átomo neutro.



El número de protones del núcleo determina la identidad del átomo:

**Número atómico = Z**

Número másico:  $A = Z + N$

El número de protones (Z) y neutrones (N) determina el

**Número másico = A**

$\begin{matrix} A \\ X \\ Z \end{matrix}$

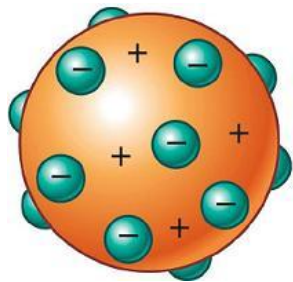
**Isótopos** : átomos con igual Z y diferente A

Isótopos H	electrones	Protones	Neutrones	Z	A
${}^1_1\text{H} = \text{H}$	1	1	0	1	1
${}^2_1\text{H} = \text{D}$	1	1	1	1	2
${}^3_1\text{H} = \text{T}$	1	1	2	1	3

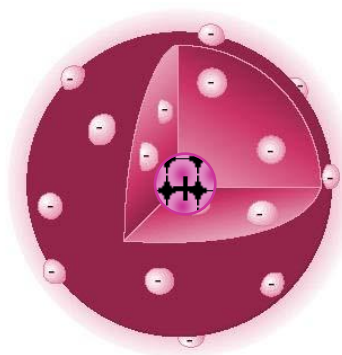
## Partículas Fundamentales constituyentes del átomo

Partícula	Masa (kg)	u.m.a	Carga (C)	Símbolo
Electrón	$9,109 \times 10^{-31}$	0,000548	$-1,602 \times 10^{-19}$	$e^{-}$
Protón	$1,673 \times 10^{-27}$	1,00073	$+1,602 \times 10^{-19}$	$p^{+}$
Neutrón	$1,675 \times 10^{-27}$	1,00087	0	$n^{0}$

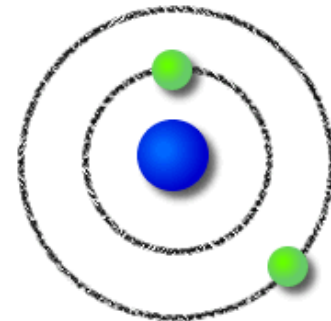
A partir de estas partículas elementales surgen diferentes modelos para explicar la estructura del átomo → **Modelos atómicos**



**Thomson**  
("pudding")



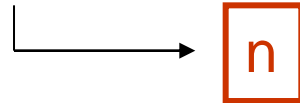
**Rutherford**  
(nuclear)



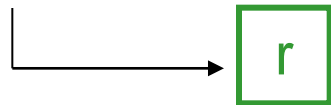
**Böhr**  
(órbita)

## La Teoría de Bóhr postula:

1.- Los electrones describen **órbitas circulares y estacionarias** en torno al núcleo, en las que ni absorbe ni emite energía.



2.- Sólo son posibles aquellas órbitas cuyo **momento angular sea un múltiplo** entero de la constante  $h/2\pi$  ( $h$ =cte. de Planck)



3.- Cuando el electrón pasa de un nivel de energía superior a otro inferior emite la **diferencia de energía** entre ambos en forma de **radiación electromagnética** y viceversa.  $\longrightarrow$

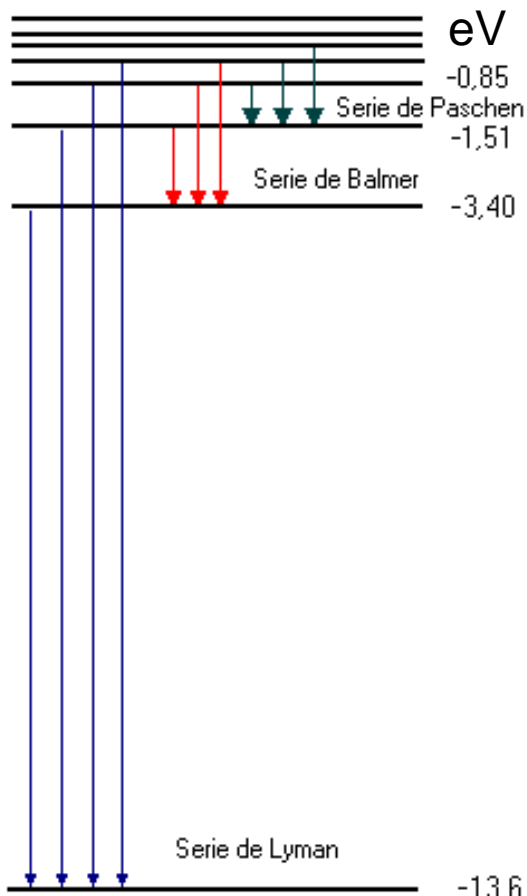


Cuando el electrón está en la órbita  $n = 1$

Estado  
fundamental

Si absorbe energía pasa a  $n = 2,3\dots$

Estados  
excitados



Las **transiciones electrónicas** de un estado energético a otro dan lugar a **líneas en el espectro** cuya posición puede calcularse perfectamente

En el espectro de H, cuando la transición de energía es al estado fundamental se produce la **serie Lyman** y cuando es a los excitados, las demás series.

Por cada órbita circular de Böhr (**n**) existían otras órbitas elípticas (**l**) a las que aplicando un campo magnético (**ml**) se restringían las orientaciones posibles para las órbitas.

El número de orientaciones posibles para cada órbita está entre  $+l$  y  $-l$ , por tanto la descripción del movimiento del electrón respecto al núcleo requerirá el empleo de tres números cuánticos **n, l, ml**

Sin embargo, para la interpretación completa de los datos espectroscópicos fue necesario introducir un cuarto número cuántico debido al giro del propio electrón sobre sí mismo **ms**

**n** = número cuántico principal

**l** = número cuántico secundario

**ml** = número cuántico magnético

**ms** = número cuántico de spin

Con los cuatro números cuánticos, **n, l, ml, ms** pudieron definirse los estados energéticos del electrón en el átomo de H.

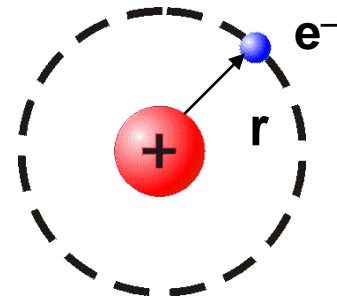


## 2. Antecedentes de la Mecánica Ondulatoria

Según la Teoría de **Böhr** para el átomo de H en su estado fundamental:

$$r = 0,529 \text{ \AA}$$

$$E^a = -13,59 \text{ eV}$$



Cuando se intenta aplicar esta teoría a átomos polielectrónicos no se obtienen resultados aceptables

**Principio de Dualidad Onda-Partícula.**

**Principio de Incertidumbre de Heisenberg**

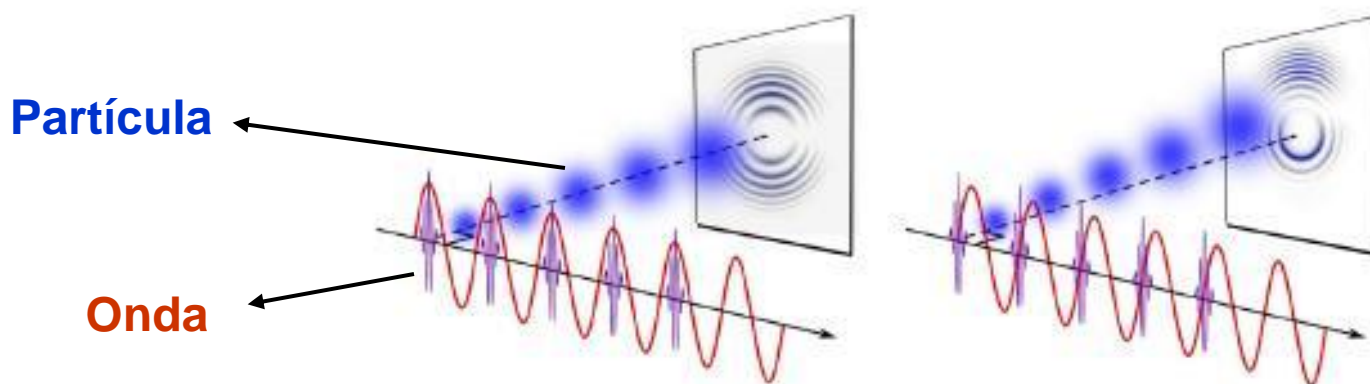
# Principio Dualidad Onda – Partícula

(De Broglie, 1924)

Toda partícula en movimiento lleva asociada una onda cuya longitud de onda viene dada por:

$$\lambda = h/mv$$

$\lambda$  = longitud de onda asociada a la partícula  
 $m$  = masa de la partícula  
 $v$  = velocidad de la partícula  
 $h$  = constante de Planck



# Principio de Incertidumbre de Heisenberg

(1927)

***NO es posible determinar simultáneamente con exactitud la cantidad de movimiento (momento) y la posición de una partícula:***

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h / 4\pi$$

$\Delta x$  = error en la posición

$\Delta p$  = error en la cantidad de movimiento

**“Si se conoce la energía del sistema electrón-núcleo la posición del electrón, queda indeterminada”**

(No se puede decir que el electrón del átomo de H gire alrededor del núcleo a una distancia fija de 0,529 Å, sino que a esa distancia **es máxima la probabilidad de encontrar al electrón**).

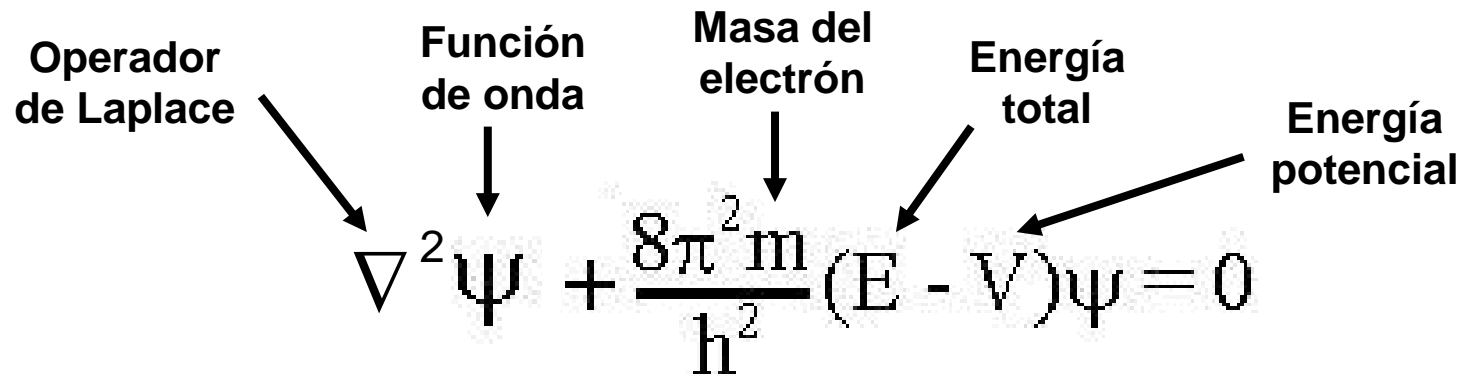
**Principio Dualidad  
Onda-Partícula**

**Principio de  
Incertidumbre  
de Heisenberg**

**Fundamentos de  
la Mecánica Cuántica  
(ondulatoria)**

# 3. Mecánica Ondulatoria

El comienzo de esta teoría tiene lugar en 1926 cuando Schrödinger formula su [ecuación de onda](#):



Operador de Laplace

Función de onda

Masa del electrón

Energía total

Energía potencial

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

La **ecuación de onda** define el estado de un electrón mediante una función de onda  $\Psi(x,y,z)$ , que depende de sus coordenadas, deduciéndose:

- Posición del electrón en los sistemas electrónicos nucleares
- Energía total del sistema
- Momentos angulares
- Momentos magnéticos

El principio fundamental de la **Mecánica Ondulatoria** dice:

*“A toda magnitud física observable le corresponde un operador que aplicado sobre la función de onda apropiada permite obtener el valor de la magnitud física”*

El operador de la energía es el operador de Hamilton ( $\hat{H}$ )

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

**Energía cinética:** movimiento del electrón

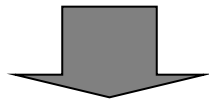
**Energía potencial:**

- ↗ Atracción  $e^- - \oplus$
- Repulsión  $e^- - e^-$
- ↘ Repulsión  $\oplus - \oplus$

## Significado de la función de onda ( $\psi$ )

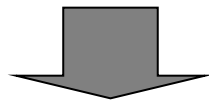
Las  $\psi$  dependen sólo de las **coordenadas de posición (x,y,z)** pero no del tiempo, dado que los sistemas electrónico-nucleares son **estacionarios**

Por tanto, debemos definir la posición del electrón en un espacio tridimensional.

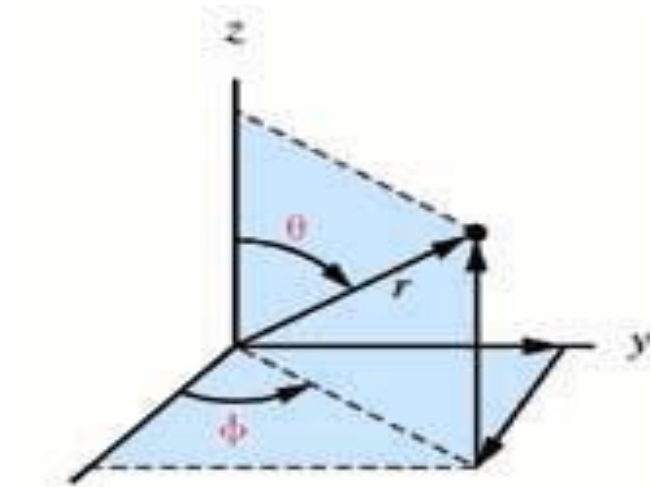


Coordenadas cartesianas (x, y, z)

Coordenadas polares (r,  $\theta$ ,  $\phi$ )



$$\Psi(x, y, z) = \Psi(r, \theta, \phi)$$



x

Coordenadas polares esféricas

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2$$

$$x = r \text{ sen } \theta \text{ cos } \phi$$

$$y = r \text{ sen } \theta \text{ sen } \phi$$

$$z = r \text{ cos } \theta$$

$\Psi (r, \theta, \varphi)$   $\longrightarrow$  **función de onda orbital**

No todas las funciones de onda orbital resuelven la ecuación de onda, solamente las que resultan de la combinación de tres parámetros que presentan unos valores determinados.

Estos **parámetros** deducidos del tratamiento de la ecuación de onda, **coinciden** plenamente con los tres **números cuánticos** de la teoría clásica **n, l, ml**

Por cada combinación de estos tres números cuánticos se obtiene una función de onda orbital.

$$\Psi (r, \theta, \varphi) = \Psi (n, l, ml)$$



## Función de onda total

Para definir la función de onda total necesitamos otra función que depende de una sola coordenada, que se llama **función de spin** ( $\sigma$ )

Esta función sólo depende de un número cuántico  $m_s$  que tiene dos valores  $+1/2$  ( $\alpha$ ) y  $-1/2$  ( $\beta$ ).

A cada función de onda orbital le corresponden dos funciones de onda totales, cada una de las cuales define un estado distinto del electrón.

$$\boxed{\Psi(n, l, m_l, m_s) = \Psi(n, l, m_l) \Psi(m_s)}$$

↓                                          ↓                                          ↓

f. total                                          f. orbital                                          f. spin

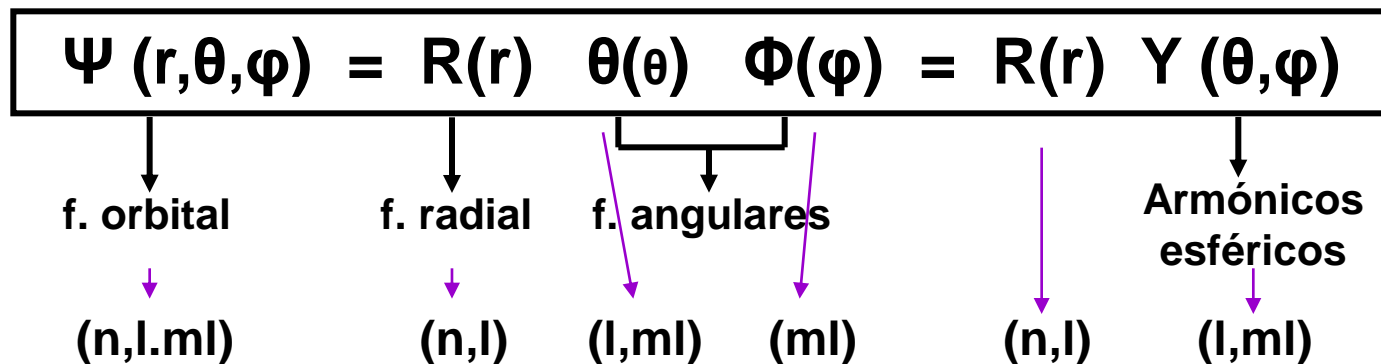
↑                                          ↑                                          ↑

$$\boxed{\Psi(r, \theta, \varphi, \sigma) = \Psi(r, \theta, \varphi) \Psi(\sigma)}$$

## Valores de la función de onda orbital

Se obtienen resolviendo la ecuación de onda para el átomo de H (solución exacta).

Para resolver la función de onda orbital hay que descomponerla en tres funciones dependientes a su vez de una variable.



# Números cuánticos

**n** = Número cuántico **principal**

Define el tamaño de la función  
de onda orbital

$$n = 1, 2, 3, 4 \dots n$$

**l** = Número cuántico **secundario**  
(momento angular)

Define la forma geométrica de la  
función de onda orbital

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots n-1$$

$$l = 0 \quad s$$

$$l = 1 \quad p$$

$$l = 2 \quad d$$

$$l = 3 \quad f$$

**m<sub>l</sub>** = Número cuántico **magnético**

Define la orientación en el espacio de la  
función de onda orbital

$$+l, \dots, 0, \dots, -l$$

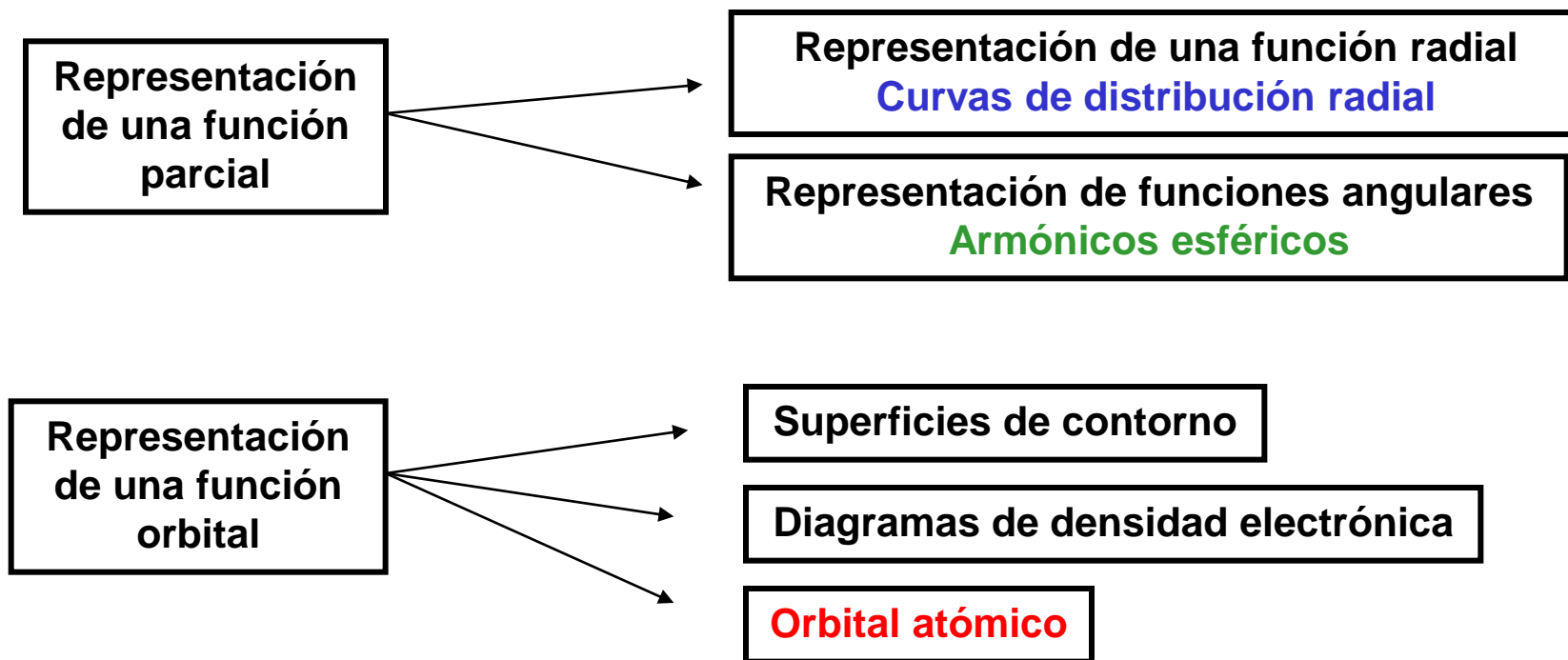
**m<sub>s</sub>** = Número cuántico de **spin**

Define el giro del electrón  
sobre sí mismo

$$m_s = \begin{matrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix} \begin{matrix} \curvearrowright \\ \curvearrowleft \end{matrix}$$

## Representaciones gráficas de la función de onda orbital

En sistemas polielectrónicos, la resolución de la ecuación de onda no se conoce con exactitud, por ello, hay que recurrir a **métodos aproximados** como son las representaciones gráficas.



# Representación gráfica de una función parcial

## Curvas de distribución radial: $R^2(r)$

Representan la variación de probabilidad de encontrar al electrón en capas esféricas concéntricas alrededor del núcleo.

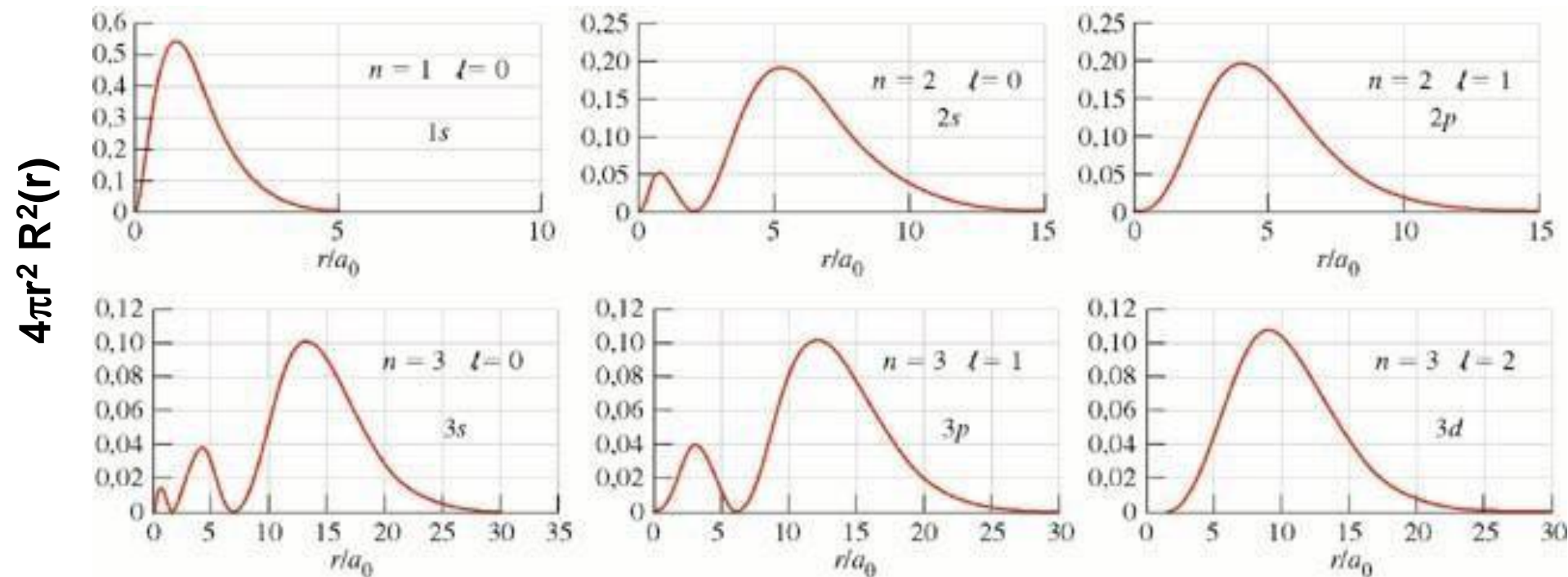
En ellas, se representa la densidad de probabilidad frente a la distancia electrón núcleo ( $r$ )

Para determinar los valores de  $r$ , la densidad de probabilidad se anula dando lugar al nodo.

$$\text{Nodo} = n - l - 1$$

Por cada combinación de  $n$  y  $l$  tendremos una curva de distribución radial.

## Representaciones gráficas: $R^2(r)$



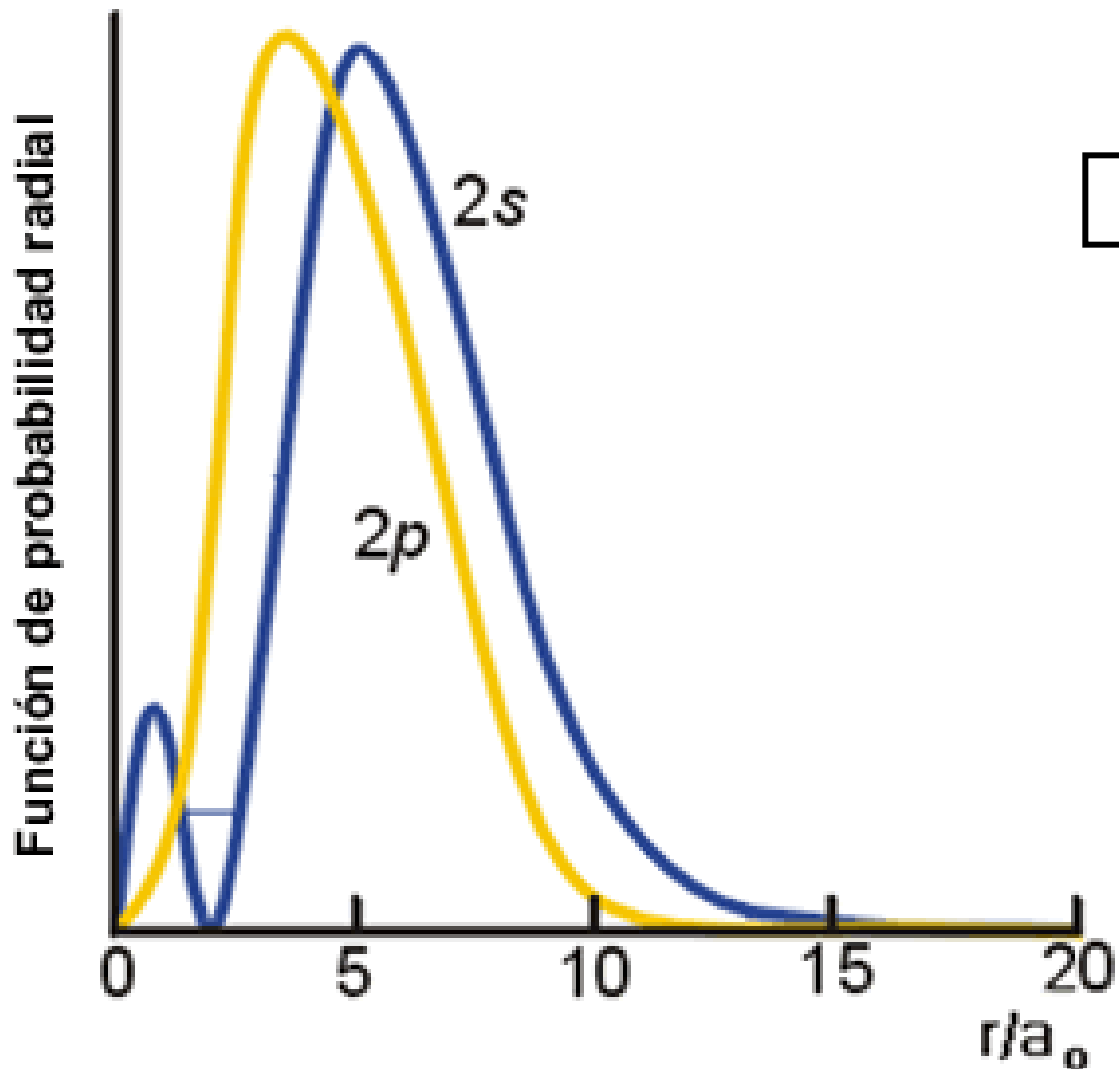
$$A > n > E^a$$

$$s > p > d > f$$

←  
r

$$A = l \uparrow n \uparrow r$$

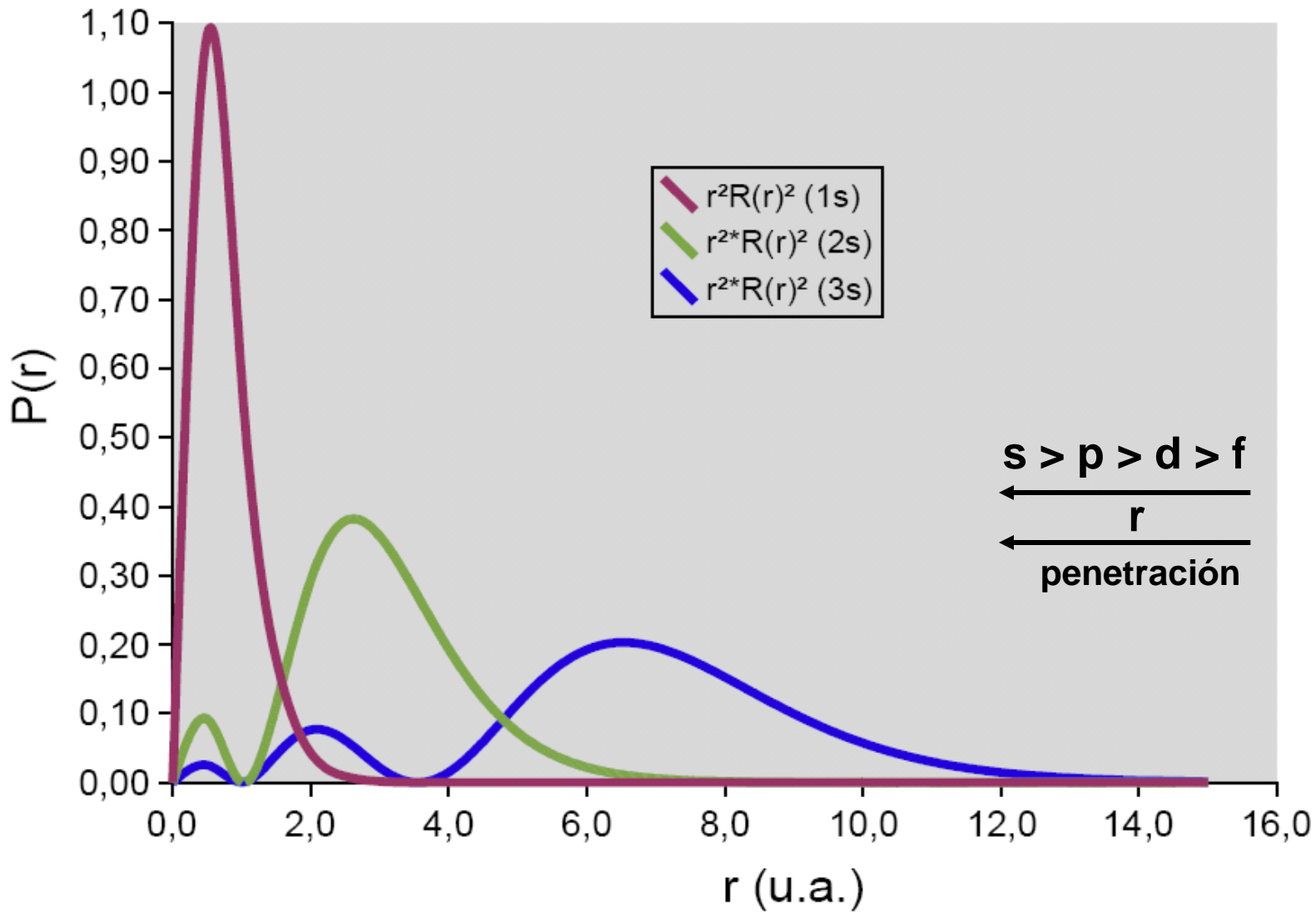
$$A = n \uparrow l \downarrow r$$



$$A = n y \uparrow l \downarrow r$$

$s > p > d > f$   
←  
r  
←  
penetración

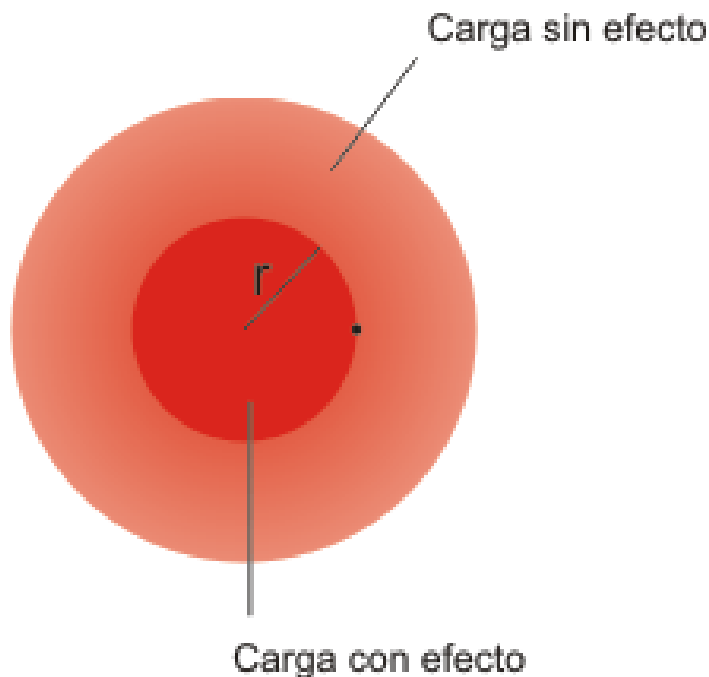
$$A = l y \uparrow n \uparrow r$$





En átomos polielectrónicos, los electrones cuya densidad de probabilidad radial esté situada más cerca del núcleo ejercen un **efecto de pantalla** sobre la carga nuclear.

Los electrones cuya densidad de probabilidad esté situada por **fuera de esa pantalla** de electrones no percibe la totalidad de la carga nuclear  $Z$  sino una parte de ella que se denomina **carga nuclear efectiva**.



$$Z^* = Z - \sigma$$

$Z^*$  = Carga nuclear efectiva

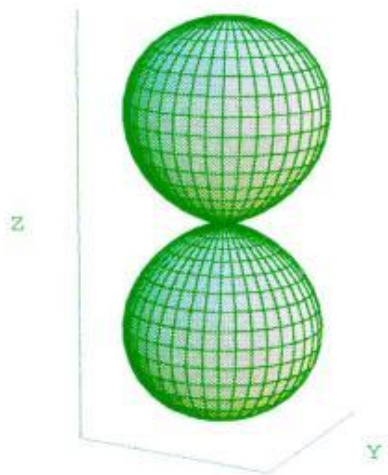
$Z$  = Número atómico

$\sigma$  = Constante de apantallamiento

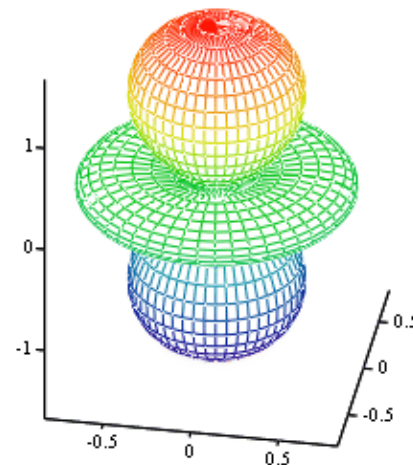
# Representación gráfica de una función parcial

## Armónicos esféricos $Y^2(\theta, \varphi)$

Se representa el cuadrado de la función de onda angular frente a los ángulos. Tendremos una representación diferente para cada combinación de  $l$  y  $m_l$ .



$$Y^2_{(1,0)}$$



$$Y^2_{(2,0)}$$

$Y^2_{(0,0)}$  → esfera (sólo depende de la función de onda radial)

# Representación gráfica de una función orbital

## Orbital atómico $\Psi^2(r,\theta,\varphi)$

Región del espacio en la que se encuentra la **zona de mayor probabilidad de encontrar al electrón.**

Se representa el cuadrado de la función de onda orbital frente a la variación de los ángulos polares. Se representa una superficie de probabilidad.

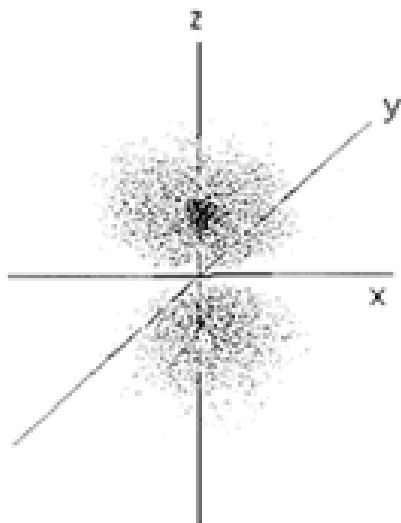
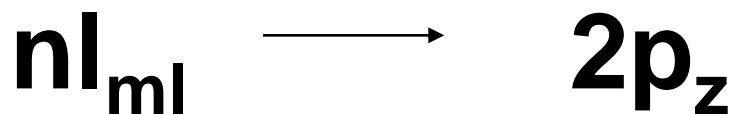
$$\Psi^2 (r,\theta,\varphi) = \Psi^2 (n,l,m_l)$$

Por cada combinación de  $n, l$  y  $m_l$  obtendremos un orbital atómico.

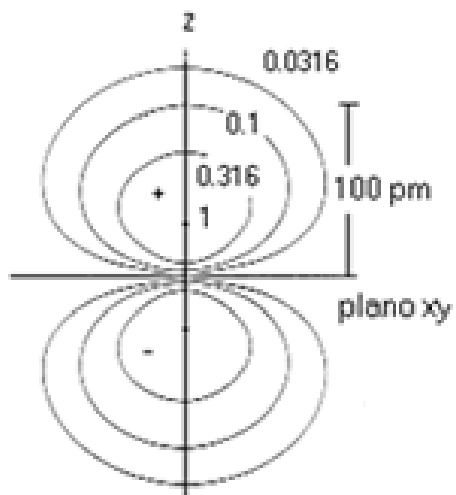
$n$  = tamaño del orbital atómico  
 $l$  = forma del orbital atómico  
 $m_l$  = orientación del orbital atómico

# 4. Orbitales atómicos

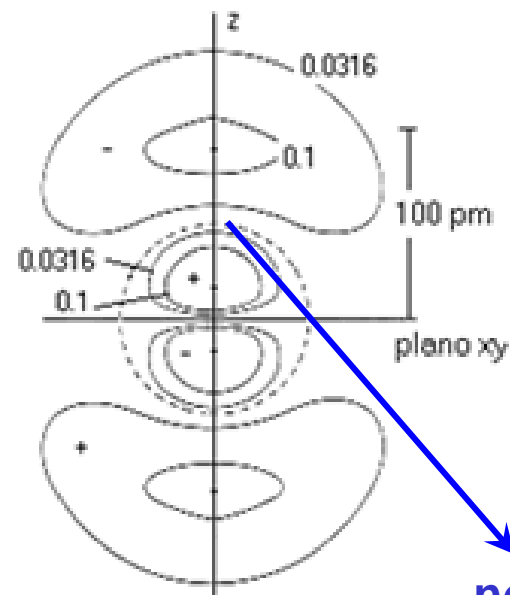
Simbolismo:



2pz



2pz

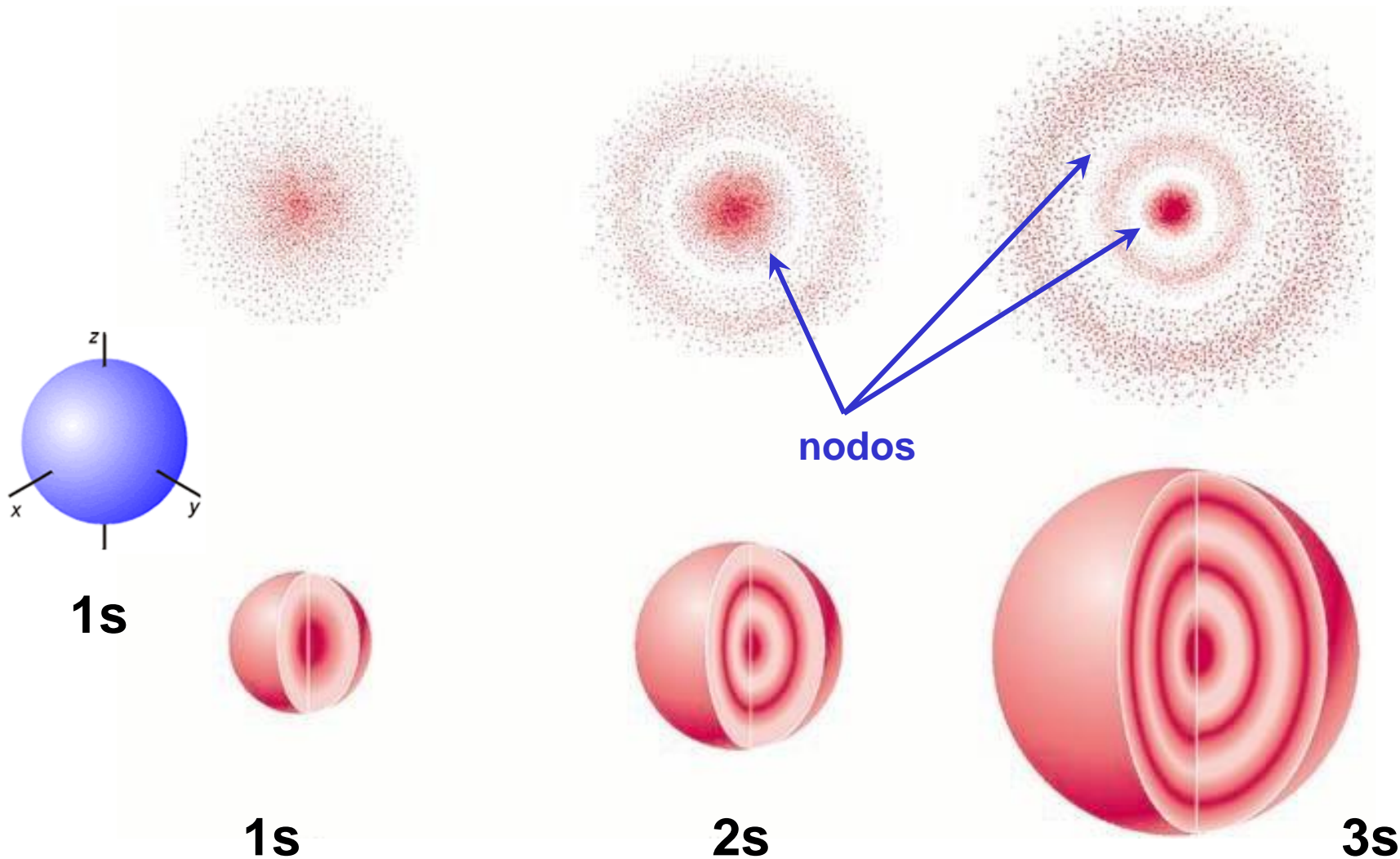


3pz

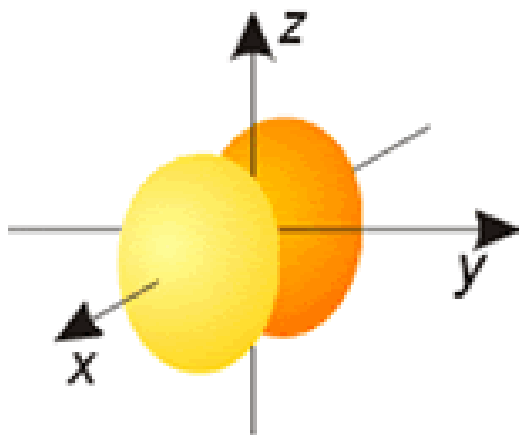


<b>n</b>	<b>l</b>	<b>ml</b>	<b>Símbolo</b>
<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1s</b>
<b>2</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2s</b>
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>+1</b>	<b>2px</b>
		<b>0</b>	<b>2pz</b>
		<b>-1</b>	<b>2py</b>
<b>3</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>3s</b>
<b>3</b>	<b>1</b>	<b>+1</b>	<b>3px</b>
		<b>0</b>	<b>3pz</b>
		<b>-1</b>	<b>3py</b>
<b>3</b>	<b>2</b>	<b>+2</b>	<b>3dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></b>
		<b>+1</b>	<b>3dxz</b>
		<b>0</b>	<b>3dz<sup>2</sup></b>
		<b>-1</b>	<b>3dyz</b>
		<b>-2</b>	<b>3dxy</b>

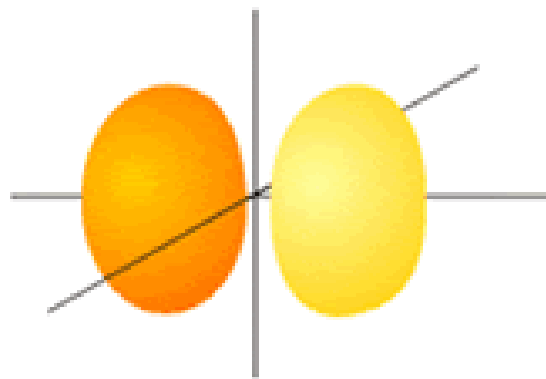
# Orbitales s



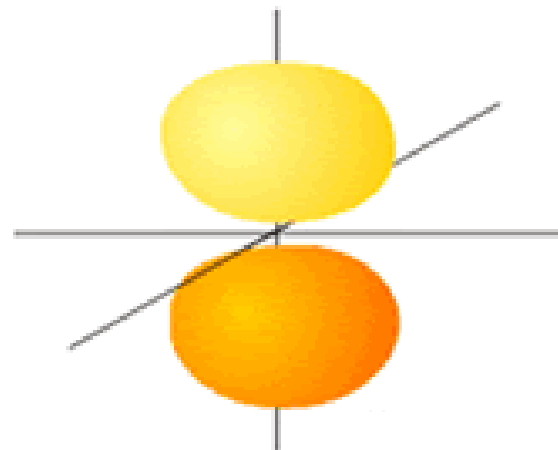
# Orbitales p



**px**

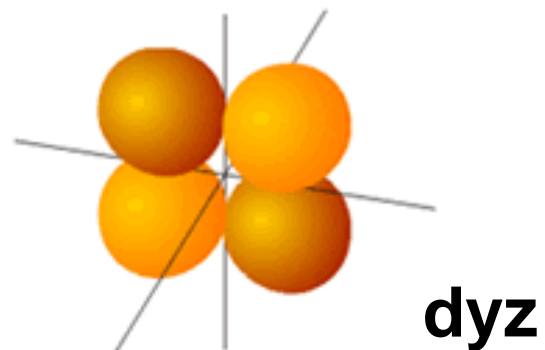
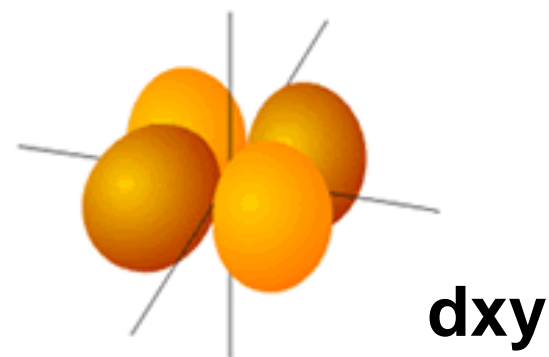
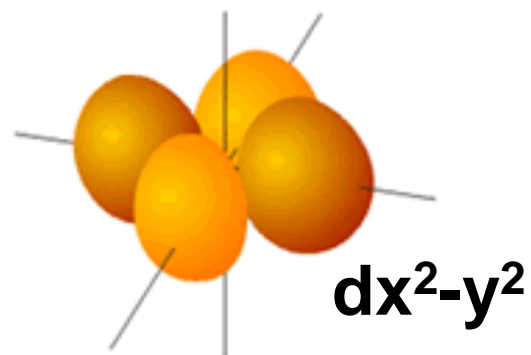
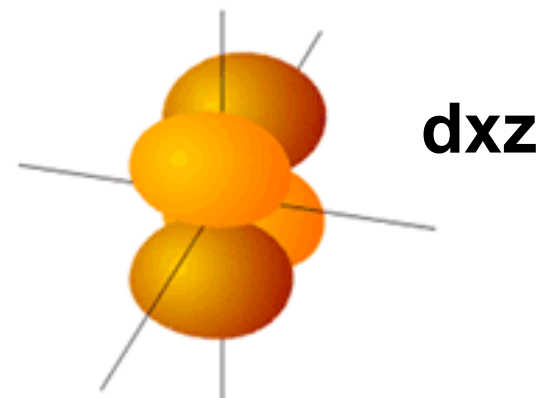
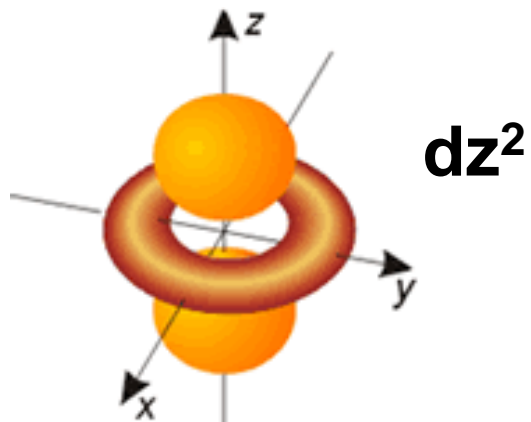


**py**



**pz**

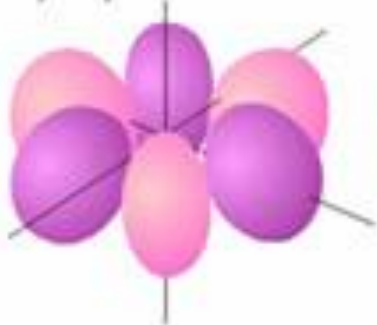
## Orbitales d



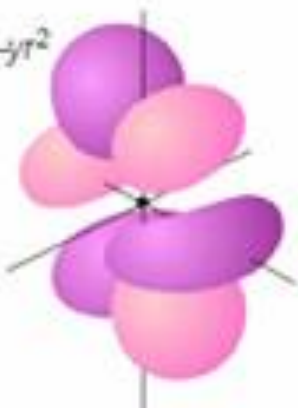


# Orbitales f

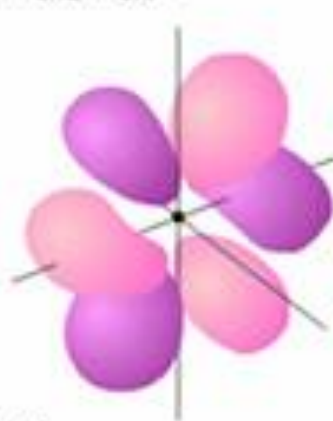
$$4f_{y^3-3yx^2}$$



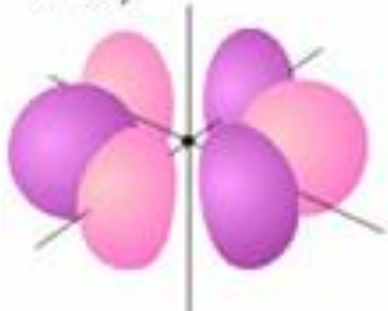
$$4f_{5yz^2-3y^2z}$$



$$4f_{5xz^2-3xz^2}$$



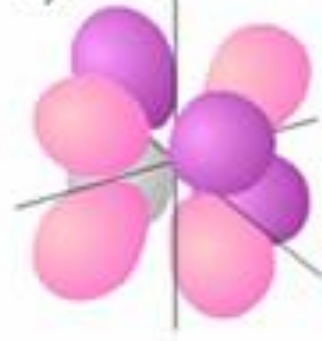
$$4f_{x^3-3xy^2}$$



$$4f_{z^3-3zy^2}$$



$$4f_{xyz}$$



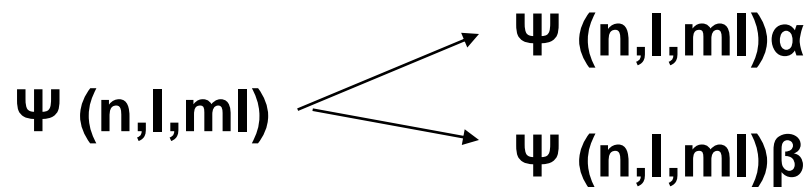
$$4f_{5z^3-3zr^2}$$



# 5. Configuraciones electrónicas

Las configuraciones electrónicas consisten en colocar los  $e^-$  del átomo en los diferentes orbitales atómicos teniendo en cuenta el **Principio de Exclusión de Pauli**.

“En un orbital atómico no puede haber dos  $e^-$  con idéntica  $\Psi_t$ ”. Si coinciden en la función de onda orbital tienen que diferir en la de spin.



**En cada orbital atómico caben dos  $e^-$  como máximo y con spin diferente.**

**La energía de un orbital es la que se obtiene de la ecuación de onda aplicada a la  $\Psi$ orbital (energía requerida para extraer un  $e^-$  del O.A.)**

**A los  $e^-$  del átomo en su estado fundamental le corresponden las funciones con los menores valores de energía posibles que dependen de los valores de  $n$  y  $l$ .**

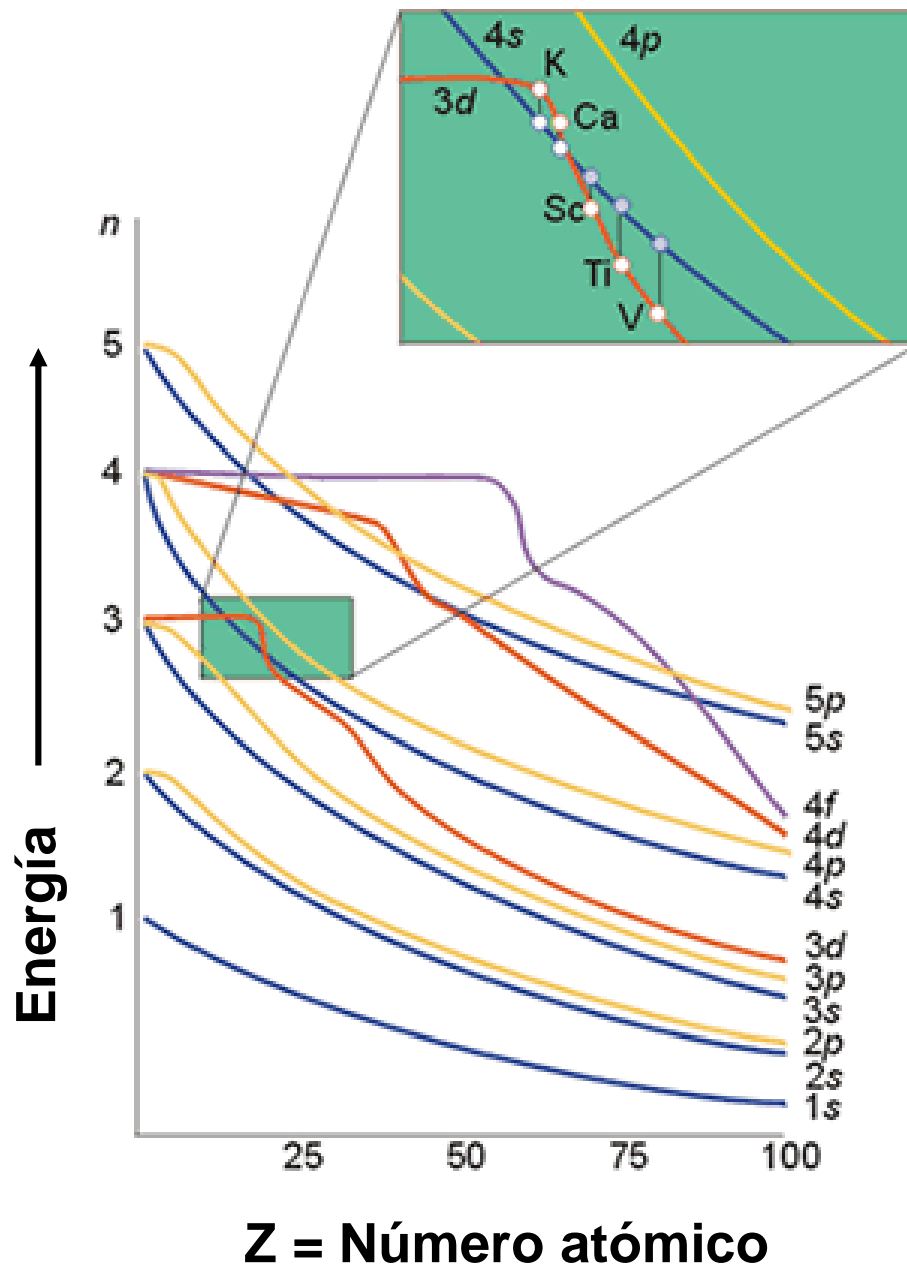
**“Los  $e^-$  se colocan en los orbitales por orden de menor a mayor energía teniendo siempre en cuenta el principio de exclusión de Pauli”.**

**El orden de energía teórico sería:**

**$1s < 2s < 2p < 3s < 3d < 4s < 4p < 4d < 4f < \dots$**

**Z = 19 se llena antes el  
4s que el 3d**

**Z = 37 se llena antes el  
5s que el 4d**



## Principio de la Máxima Multiplicidad de Hund “ el estado de mínima energía es el de máxima multiplicidad”

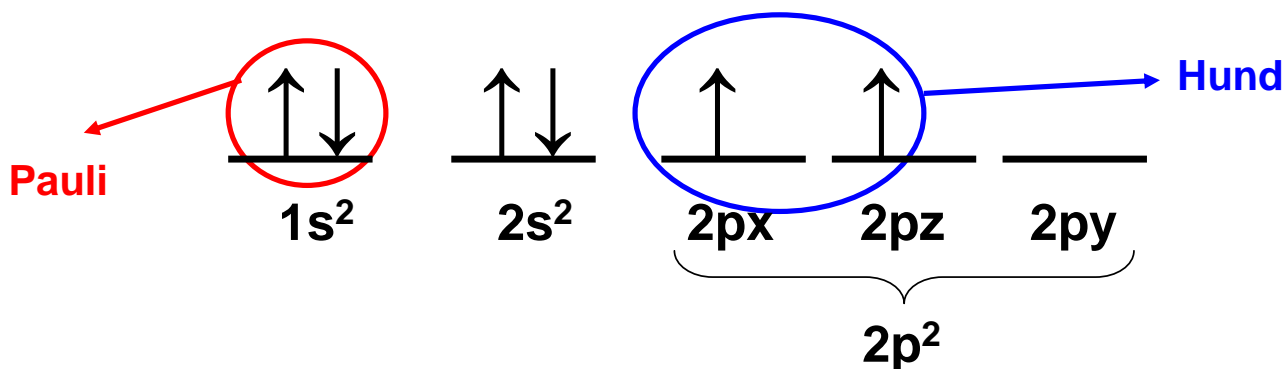
$$\text{multiplicidad} = 2S + 1$$

$$S = \text{máximo valor de } M_s$$

$$M_s = \sum^n m_s$$

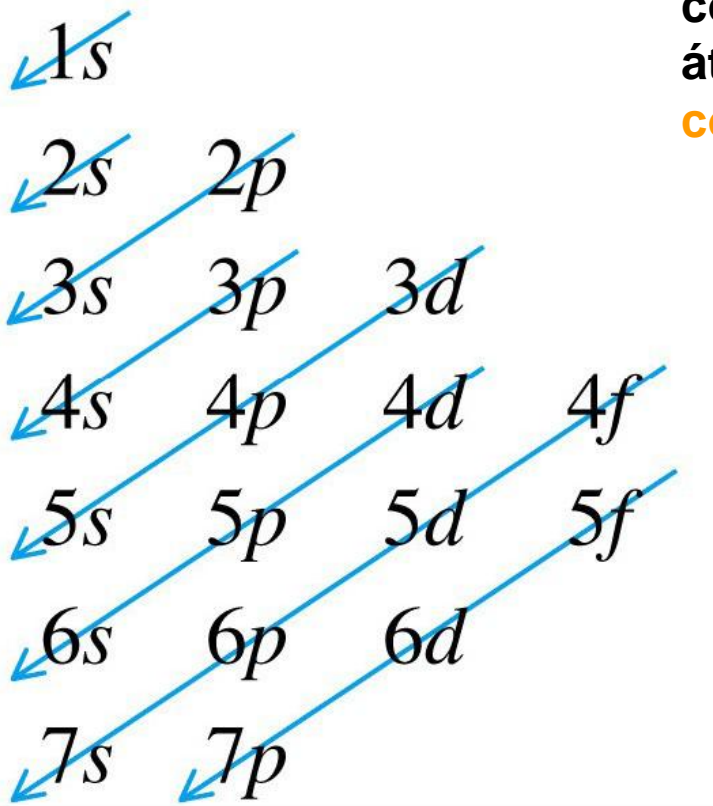
$$n = \text{número de } e^-$$

En orbitales degenerados (igual energía) los  $e^-$  se colocan desapareados al máximo



Simbolismo: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>

## Aufbau



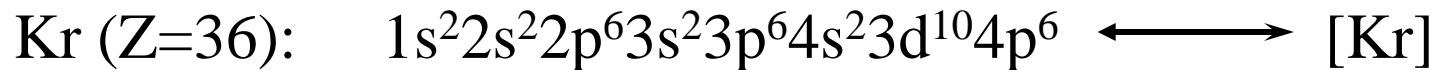
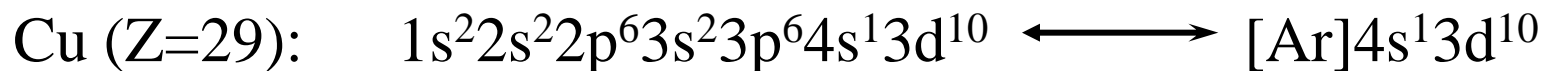
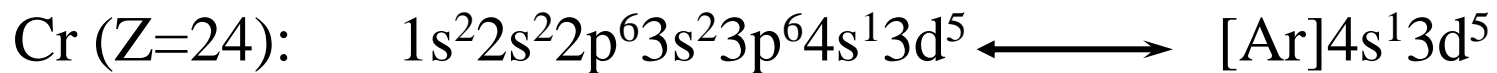
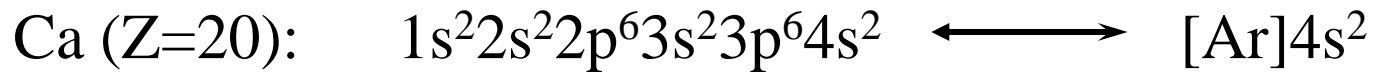
El orden de llenado de O.A. nos permite conocer la configuración electrónica de un átomo y constituye el **principio de construcción del Sistema Periódico**.

Conocido  $Z$  se colocan los  $e^-$  en los orbitales según el orden de llenado de dos en dos (Pauli) y desapareados al máximo (Hund)

## Configuraciones anómalas

No cumplen el orden de llenado, se deducen por medidas experimentales

	<u>C. teórica</u>	<u>C. real</u>
1ª serie de transición:	$4s^2 3d^4$	$4s^1 3d^5$
	$4s^2 3d^9$	$4s^1 3d^{10}$
2ª serie de transición:	$5s^2 4d^3$	$5s^1 4d^4$
	$5s^2 4d^4$	$5s^1 4d^5$
	$5s^2 4d^5$	$5s^1 4d^6$
	$5s^2 4d^6$	$5s^1 4d^7$
	$5s^2 4d^7$	$5s^1 4d^8$
	$5s^2 4d^8$	$4d^{10}$
	$5s^2 4d^9$	$5s^1 4d^{10}$
3ª serie de transición:	$6s^2 5d^8$	$6s^1 5d^9$
	$6s^2 5d^9$	$6s^1 5d^{10}$



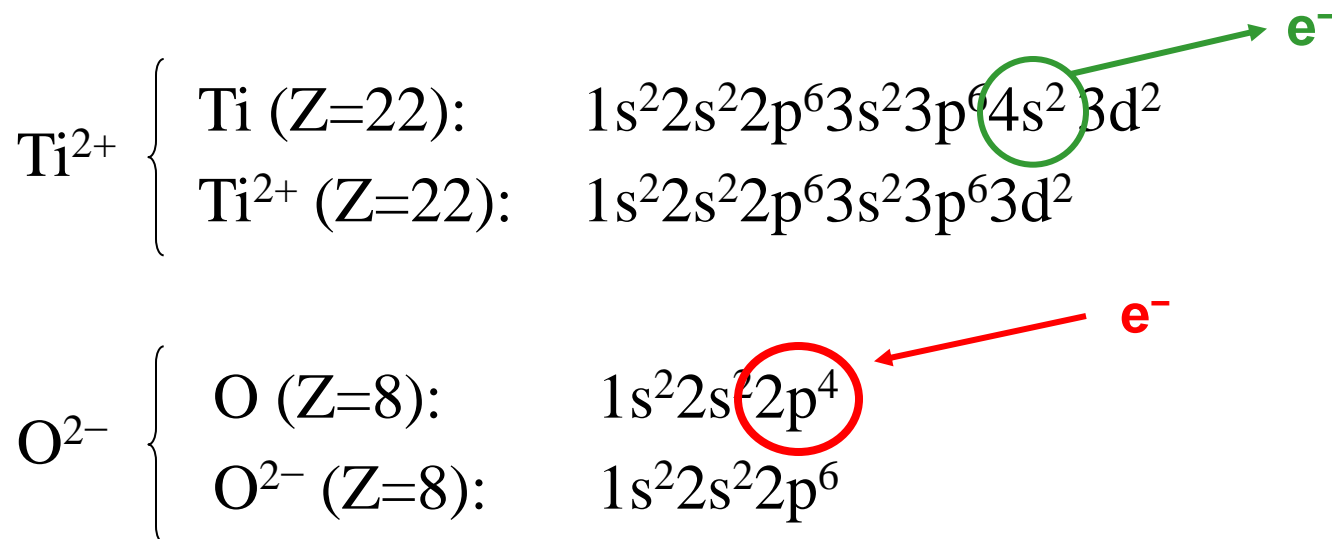
“Estabilidad especial de las configuraciones  $d^5$  y  $d^{10}$ ”



## Configuración electrónica de iones

**Iones**  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cationes: menos } e^- \text{ que el átomo del que procede} \\ \text{(tantos como cargas +)} \\ \text{Aniones: más } e^- \text{ que el átomo del que procede} \\ \text{(tantos como cargas -)} \end{array} \right.$

**Ion**  $\left\{ \begin{array}{l} * \text{ Configuración electrónica del átomo} \\ * \text{ Se quitan o se ponen los } e^- \text{ del orbital más externo} \end{array} \right.$

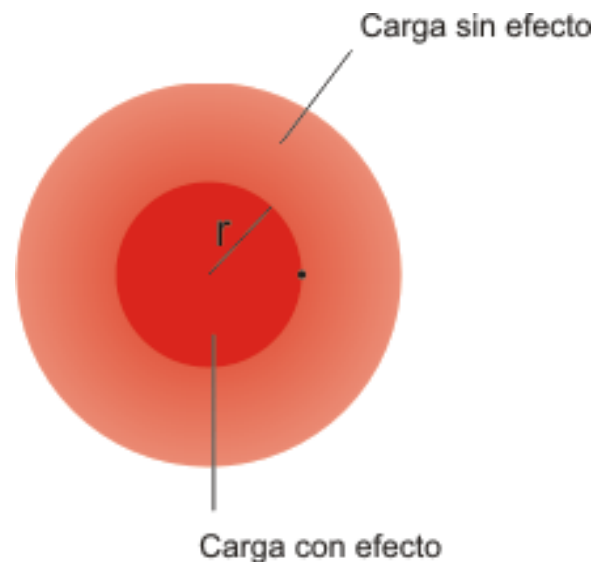


# Carga nuclear efectiva

La **carga nuclear efectiva  $Z^*$**  es la fracción de la carga nuclear que recibe un electrón como consecuencia del apantallamiento que le hacen el resto de los electrones del átomo.

$$Z^* = Z - \sigma$$

$Z^*$  = Carga nuclear efectiva  
 $Z$  = Número atómico  
 $\sigma$  = Constante de apantallamiento



$Z^*$  permite describir tanto la estructura electrónica como las propiedades periódicas de átomos polielectrónicos.

## Cálculo de la carga nuclear efectiva

$$Z^* = Z - \sigma$$

Para calcular la constante de apantallamiento ( $\sigma$ ) se utilizan las **reglas de Slater**: “*Los orbitales atómicos se diferencian de acuerdo con su penetrabilidad*” (grupos de Slater)

1s / 2s 2p / 3s 3p / 3d / 4s 4p / 4d / 4f / 5s 5p / ...

**Grupos de Slater**

La contribución electrónica de un e<sup>-</sup> **s** o **p** a la constante de pantalla se calcula multiplicando:

Por “0” → los e<sup>-</sup> más externos al considerado

Por “0,35” → los e<sup>-</sup> del mismo grupo de Slater, excepto para el 1s cuya contribución es 0,30

Por “0,85” → los e<sup>-</sup> del numero cuántico n inferior al considerado (n-1)

Por “1” → el resto de los e<sup>-</sup> más internos

**Ejemplo: Calcular la Z\* para un e<sup>-</sup> 1s y 2p del átomo de Ne**



$$Z^*(1s) = 10 - [(8 \cdot 0,0) + (1 \cdot 0,30)] = 9,7$$

$$Z^*(2p) = 10 - [(7 \cdot 0,35) + (2 \cdot 0,85)] = 5,85$$

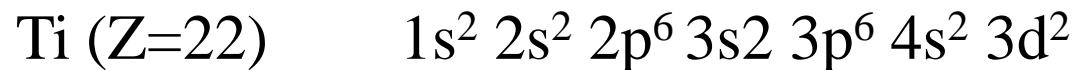
La contribución electrónica de un e<sup>-</sup> **d** o **f** a la constante de pantalla se calcula multiplicando:

Por “0” → los e<sup>-</sup> más externos al considerado

Por “0,35” → los e<sup>-</sup> del mismo grupo de Slater, excepto para el 1s cuya contribución es 0,30

Por “1” → el resto de los e<sup>-</sup> más internos

**Ejemplo: Calcular la Z\* para un e<sup>-</sup> 4s y 3d del átomo de Ti**



$$Z^*(4s) = 22 - [(1 \cdot 0,35) + (10 \cdot 0,85) + (10 \cdot 1)] = 3,15$$

$$Z^*(3d) = 22 - [(2 \cdot 0,0) + (1 \cdot 0,35) + (18 \cdot 1)] = 3,65$$

# Propiedades magnéticas

**PARAMAGNETISMO:** átomos e iones con  $e^-$  desapareados

**DIAMAGNETISMO:** átomos e iones con  $e^-$  apareados

La mayor parte de los átomos son paramagnéticos excepto los grupos 2, 12, 18 y el Pd.

Los aniones elementales son todos diamagnéticos ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $O^{2-}$  ...)

En los cationes de transición es muy frecuente el paramagnetismo ( $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  ...)

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)} \text{ MB}$$

$$1 \text{ MB} = \frac{e h}{4\pi m c}$$

n = número de  $e^-$  desapareados