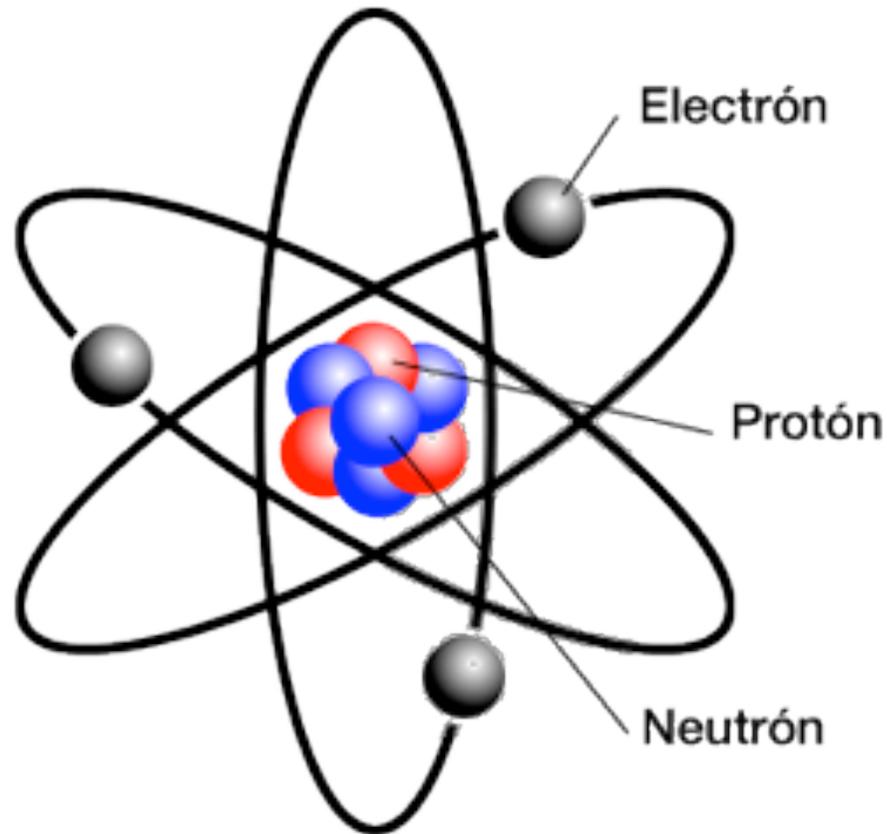


# Estructura electrónica de los átomos

# Partículas subatómicas



Partículas subatómicas			
Protón (p)	$1,673 \cdot 10^{-27}$ Kg	$+ 1,602 \cdot 10^{-19}$ C	Goldstein (1886)
Electrón (e)	$9,109 \cdot 10^{-31}$ Kg	$- 1,602 \cdot 10^{-19}$ C	Thomson (1897)
Neutrón (n)	$1,673 \cdot 10^{-27}$ Kg	0 C	Chadwick (1932)

# Elementos químicos

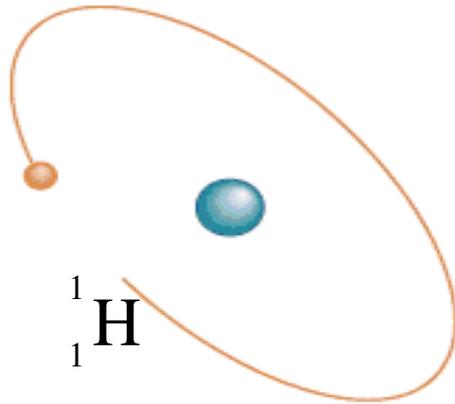


E = símbolo químico

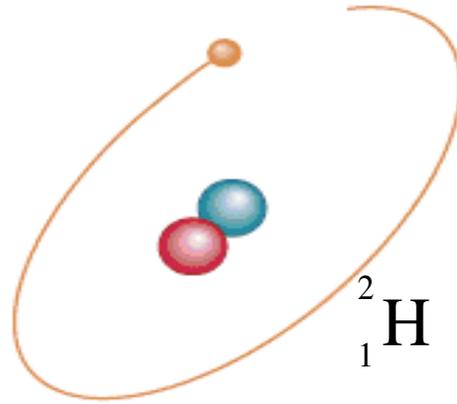
A = número másico = n° protones + n° neutrones

Z = número atómico = n° protones

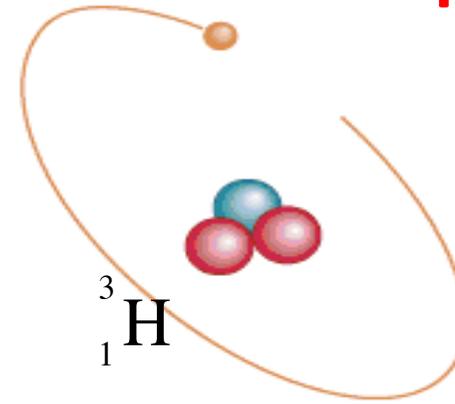
## Isótopos



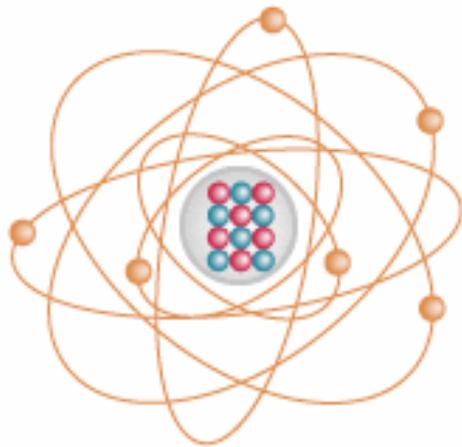
Protio



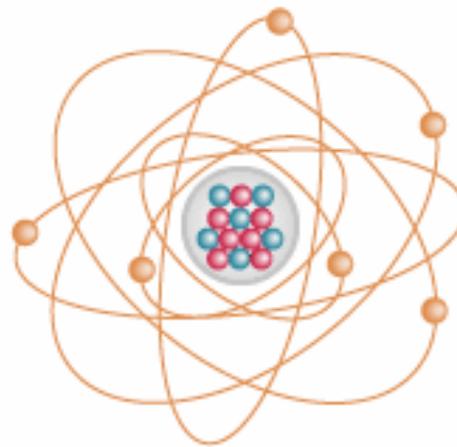
Deuterio



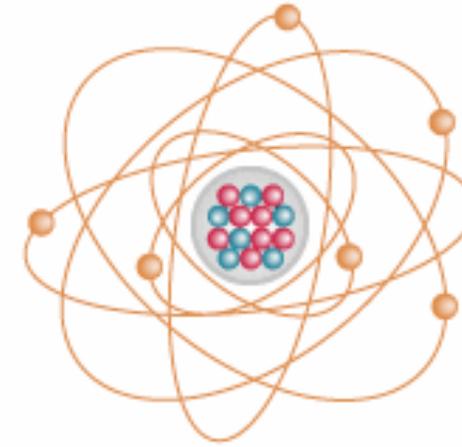
Tritio



Carbon-12



Carbon-13



Carbon-14



Proton



Neutron



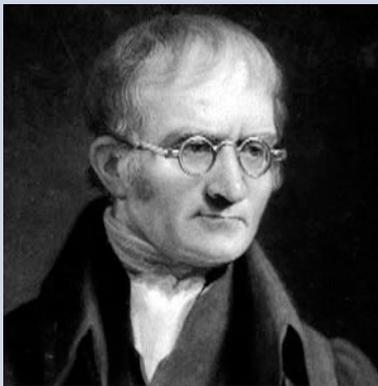
Electron

# Modelos atómicos clásicos

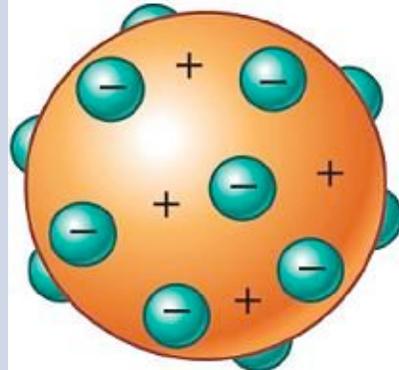
Dalton (1803)



Esfera sólida, compacta e indivisible. Los átomos del mismo elemento tienen la misma masa y propiedades.



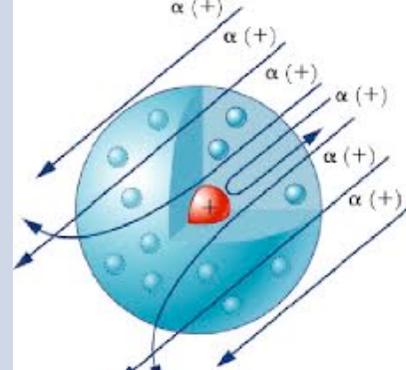
Thomson (1904)



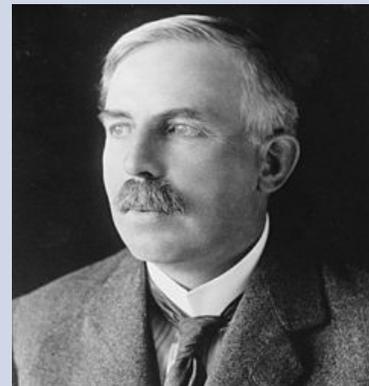
Esfera de carga positiva con los electrones distribuidos para neutralizar la carga positiva.



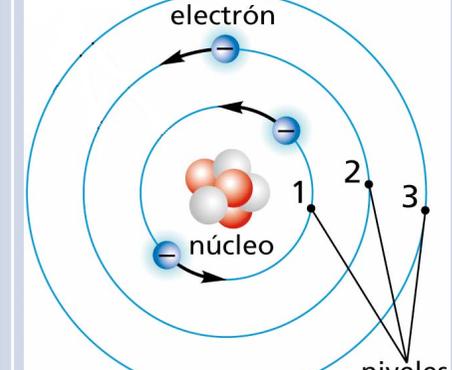
Rutherford (1911)



La carga positiva está concentrada en la zona central del átomo, **núcleo**. Los electrones forman una nube a su alrededor.



Bohr (1913)



Los electrones giran alrededor del núcleo en ciertas órbitas circulares permitidas y **estacionarias**.



# Modelo de Bohr

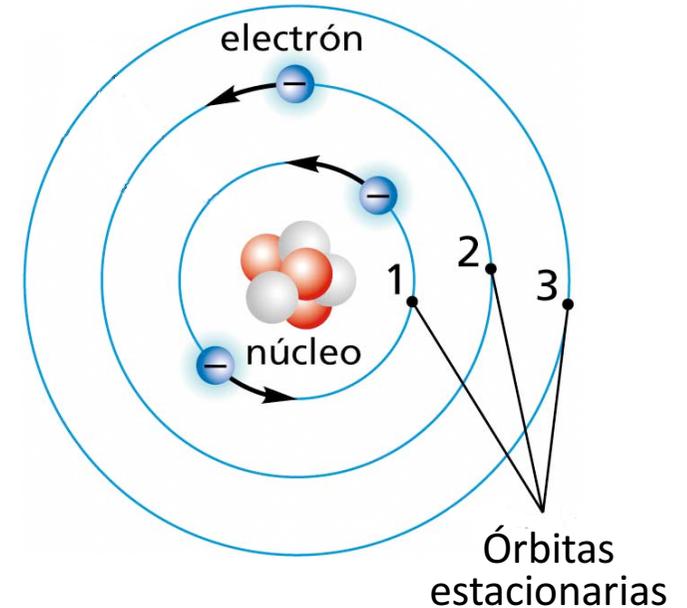
Basándose en las ideas de Planck y de Einstein sobre *cuantización de la energía*.

- Los electrones están girando en torno al núcleo en *órbitas circulares estacionarias* (sin emitir energía).
- Solo algunas orbitas están permitidas,

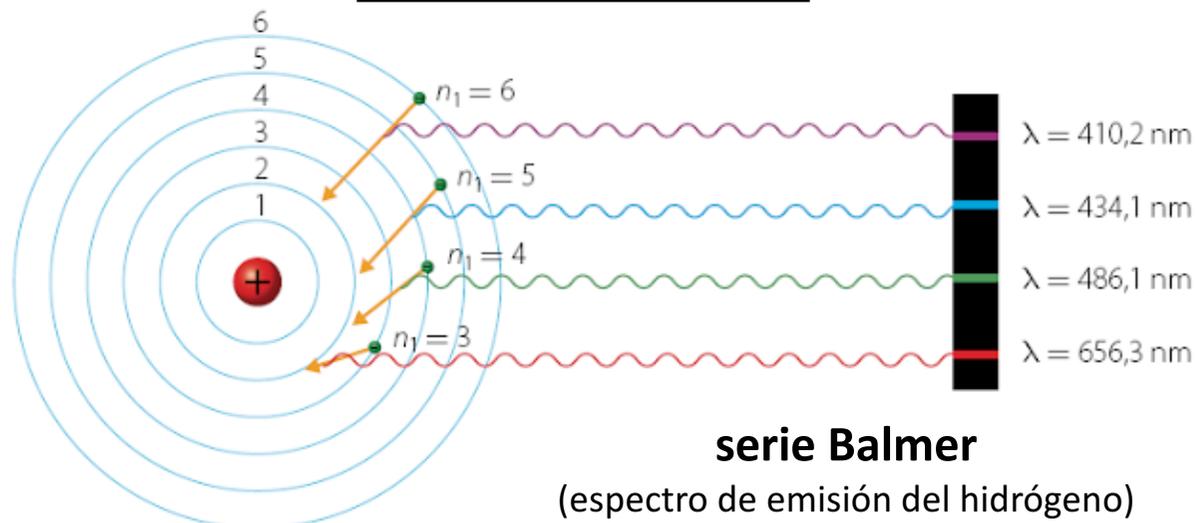
$$m \times v \times r = n \left( \frac{h}{2\pi} \right)$$

$n$  número cuántico principal

- El electrón solo emite o absorbe energía al saltar de una órbita a otra y en cantidades discretas y fijas.



$$\Delta E = h\nu = E_n - E_{n'}$$



$$r_n = a_0 \frac{n^2}{Z}$$

$a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ ; *radio de Bohr*

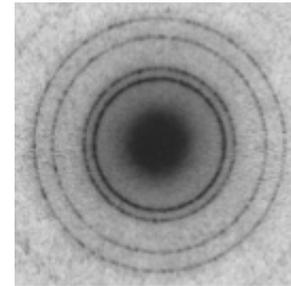
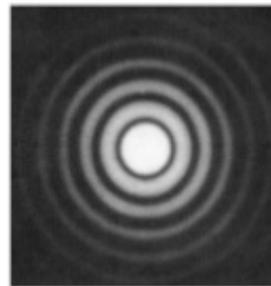
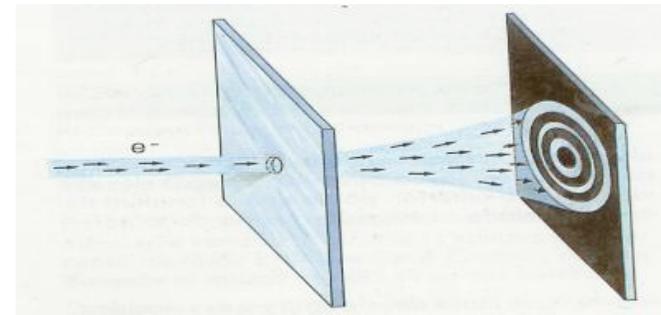
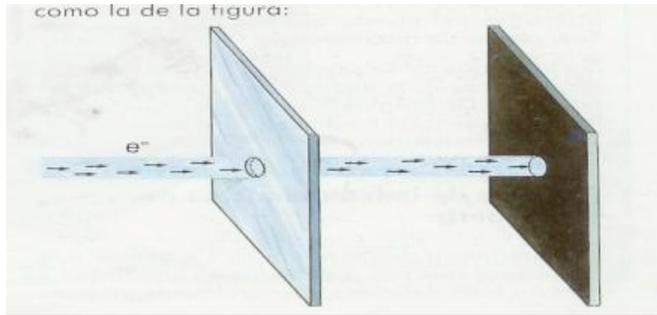
$$E_n = - \frac{m_e \cdot e^4}{8h^2 \cdot \epsilon_0^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

# Modelo mecano-cuántico. Principios

Considera *la naturaleza dual del electrón, como partícula y como onda.*

**1) Dualidad onda-partícula (Louis de Broglie, 1924).** Cualquier partícula en movimiento lleva asociada una onda.

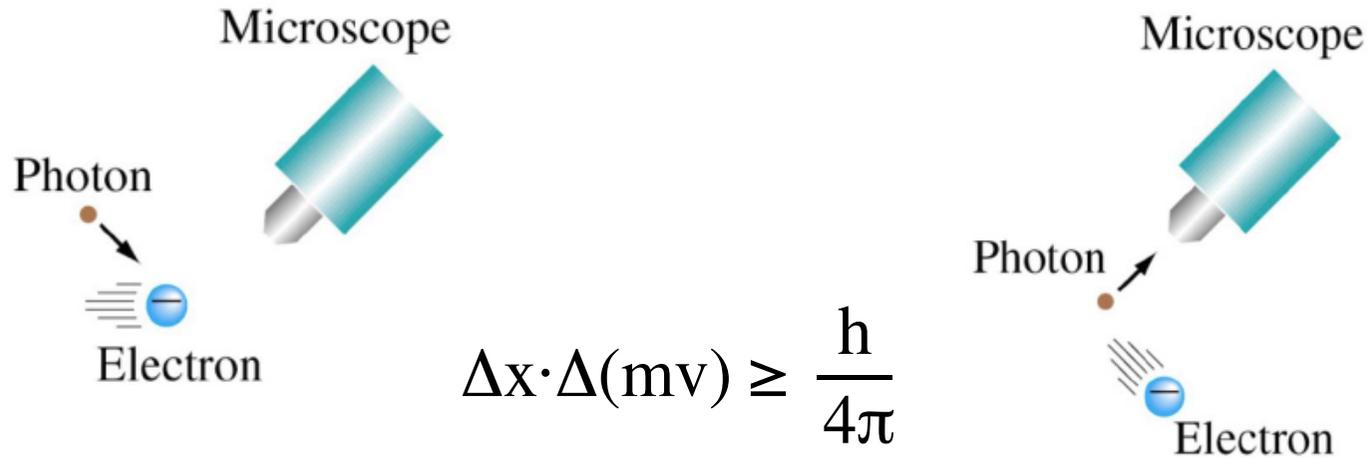
$$\left. \begin{array}{l} E = m \cdot v^2 \\ E = h \cdot \nu \end{array} \right\} h \cdot \nu = m \cdot v^2 \xrightarrow{\lambda \cdot \nu = v} \lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$



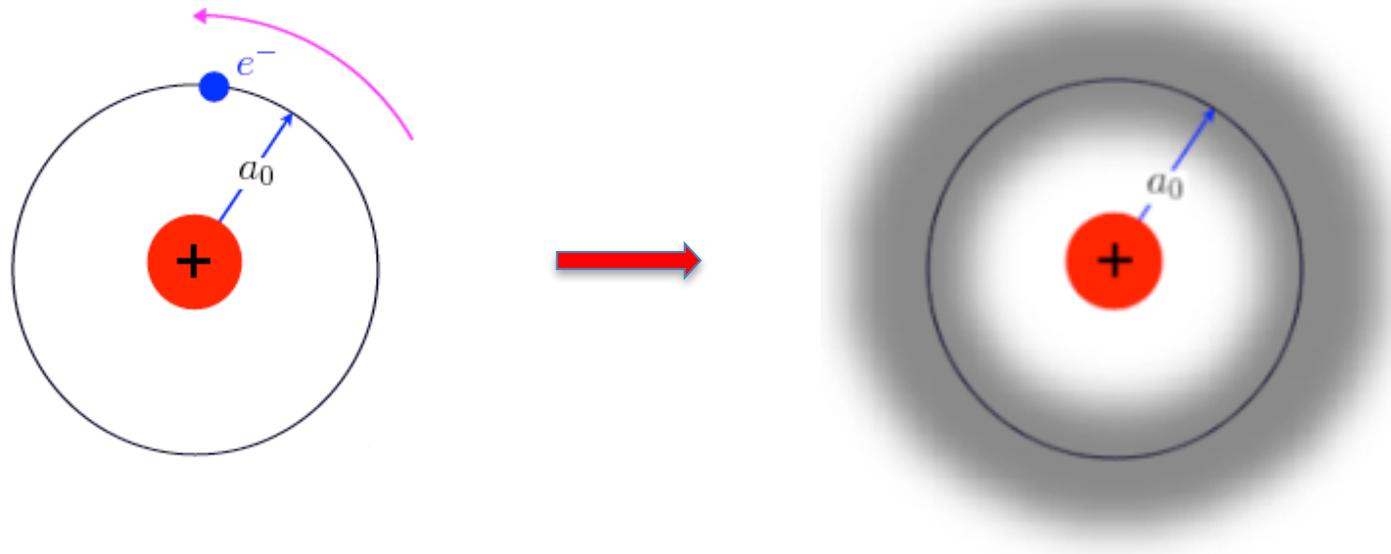
Difracción de rayos-X (izquierda) y un haz de electrones (derecha) por una hoja metálica .

## Modelo mecano-cuántico. Principios

2) **Principio de incertidumbre (W. Heisenberg, 1927)**. Es imposible medir la posición (trayectoria) y la velocidad (energía) simultáneamente con precisión.



Se sustituye las *órbitas definidas* de Bohr por **orbitales**, *regiones del espacio difusas* en las que es probable encontrar el electrón con una determinada energía.



# Modelo mecano-cuántico. Principios

## 3) Ecuación de Schrödinger (1927)

- Propuso describir el comportamiento del electrón en el átomo con una *función de ondas*  $\Psi(x,y,z)$  (función matemática).  $\Psi$  carece de significado físico; sin embargo, su  $\Psi^2$  representa la *probabilidad de encontrar a electrón en punto de espacio* (densidad de probabilidad).
- Dedujo una *ecuación de ondas* para encontrar estas funciones de ondas.

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} &= - \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi \\ E &= E_c + V = \frac{1}{2} m_e v^2 + V \\ \lambda &= \frac{h}{m_e v} \end{aligned} \right\} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \Rightarrow \frac{-h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V \Psi = E \Psi$$
$$H\Psi = E\Psi \qquad V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

- La resolución de la ecuación de ondas requiere introducir 3 parámetros  $\Psi_{n, l, m_l}(x,y,z)$ , los *números cuánticos*. No obstante, solo las funciones de ondas definidas por un *trío de valores permitidos* de los *números cuánticos*:  $n$ ,  $l$  y  $m_l$  son apropiadas para describir el comportamiento del electrón y se denomina *orbitales atómicos* ( $\Psi_{n, l, m_l}$ ). Para cada  $\Psi$  se obtiene un valor de  $E$ .

$$E_n = - \frac{m_e \cdot e^4}{4\epsilon_0 \cdot h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

# Números cuánticos. Valores permitidos y significado

**1.- Número cuántico principal ( $n$ ).** Valores enteros positivos distintos de cero,  $n = 1, 2, 3, \dots$ . El valor de  $n$  está relacionado con **la energía y el tamaño del orbital**.

$$E_n = - \frac{m_e \cdot e^4}{4 \epsilon_0 \cdot h^2} \frac{Z^2}{n^2} \quad \uparrow n \implies \begin{cases} \uparrow \text{tamaño} \\ \uparrow \text{energía} \end{cases}$$

Los  $n^2$  orbitales que presentan el mismo valor de  $n$  constituyen lo que se denomina,

$$\Psi_n(x, y, z) \quad \textit{nivel o capa electrónica}$$

**2.- Número cuántico del momento angular orbital, secundario o azimutal ( $l$ ).** Valores enteros  $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ . El valor de  $l$  determina la **forma del orbital**.

Los  $2l+1$  orbitales que presentan los mismos valores de  $n$  y  $l$  constituyen una subnivel o subcapa electrónica. Además, son  $n$  los subniveles comprendidos en un nivel.

$$\Psi_{n, l}(x, y, z) \quad \textit{subnivel o subcapa electrónica}$$

$l$	0	1	2	3
Tipo subnivel	$s$	$p$	$d$	$f$

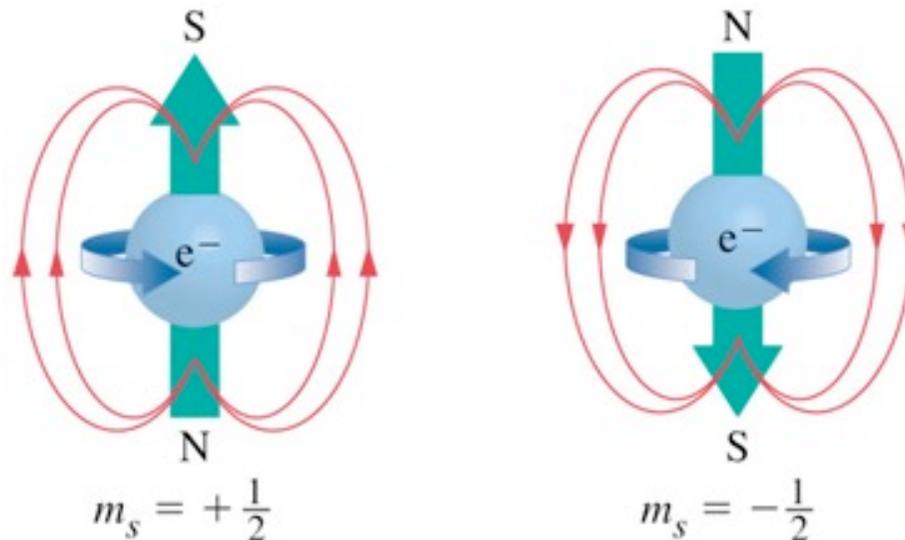
# Números cuánticos. Valores permitidos y significado

**3.- Número cuántico magnético ( $m_l$ ).** Valores enteros  $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$ . El valor de  $m_l$  está relacionado con la **orientación espacial del orbital**.

La función de onda cuando definida por un *trío de valores permitidos* de los **números cuánticos**:  $n$ ,  $l$  y  $m_l$  se denominan **orbitales atómicos** ( $\Psi_{n, l, m_l}$ ). El número de orbitales en cada subnivel es  $2l + 1$  y en cada nivel es  $n^2$ .

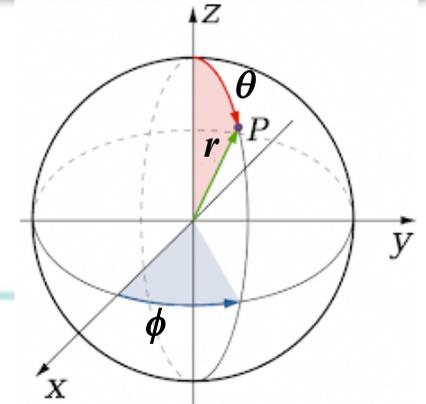
$$\Psi_{n, l, m_l}(x, y, z) \quad \textit{orbital}$$

**4.- Número cuántico de espín ( $m_s$ ).**  $m_s = \pm 1/2$ . Para definir el estado del electrón en el átomo es necesario introducir un cuarto número cuántico, independiente de los 3 primeros y consecuencia del momento magnético asociado al movimiento de rotación del electrón, el cual puede adoptar dos direcciones respecto a un campo magnético externo aplicado.



# Funciones de onda del hidrógeno. Sentido físico

$$\Psi_{n, l, ml}(r, \theta, \phi) = R_{n, l}(r) \cdot A_{l, ml}(\theta, \phi)$$



**TABLE 1.2** Hydrogen Wavefunctions (Atomic Orbitals),  $\psi = RY$

(a) Radial wavefunctions,  $R_{nl}(r)$

$n$	$l$	$R_{nl}(r)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(3 - \frac{2Zr}{a_0} + \frac{2Z^2r^2}{9a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$
	1	$\frac{2}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{3a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$

(b) Angular wavefunctions,  $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$

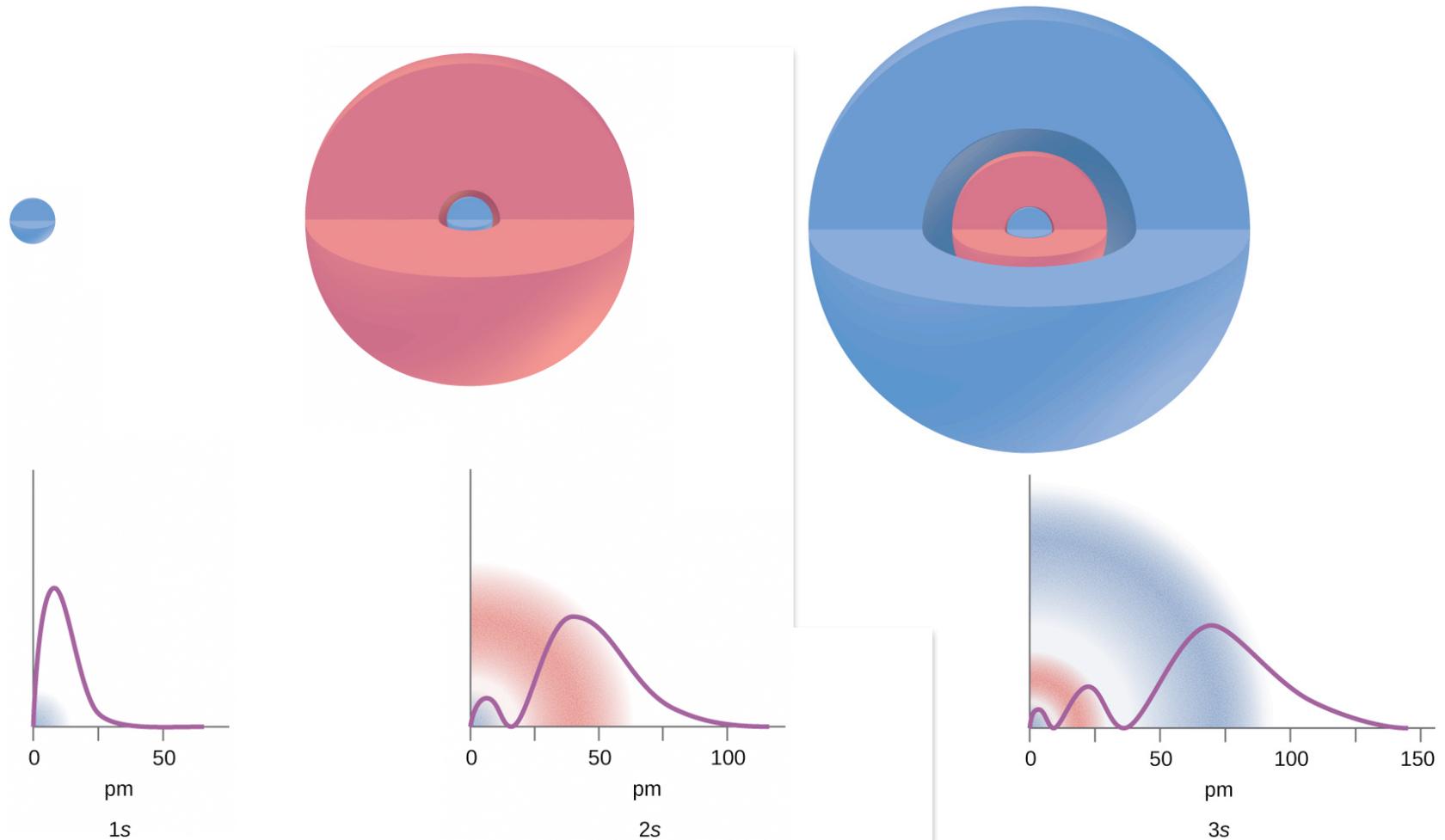
$l$	" $m_l$ " <sup>o</sup>	$Y_{lm_l}(\theta, \phi)$
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
1	x	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$
	y	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$
	z	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
2	xy	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
	yz	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \sin \phi$
	zx	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \cos \phi$
	$x^2 - y^2$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$
	$z^2$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$

Coordenadas polares

## Parte radial, $R_{n,l}(r)$ . Tamaño de los orbitales

$R_{n,l}(r)$  depende solo de la distancia al núcleo. El tamaño de un orbital viene determinado por la *envolvente*, superficie que encierra el  $\approx 90\%$  de probabilidad de encontrar el electrón. Como  $R$  no depende de  $m_l$ , todos los orbitales de un subnivel tienen el mismo tamaño.

$$\text{Número de nodos} = n - l - 1$$



# Parte angular, $A_{l, ml}(\theta, \phi)$ . Forma de los orbitales

$A_{l, ml}(\theta, \phi)$  no depende de  $n$  luego, todos los orbitales de un determinado tipo ( $s, p, d, f$ ) tienen la misma forma.

**Orbitales s**

$l = 0$

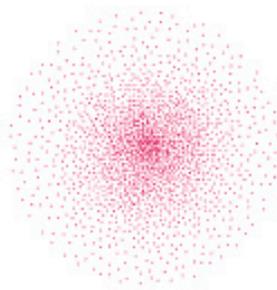
$$A_{l, ml}(\theta, \phi) = (1/4\pi)^{1/2}$$



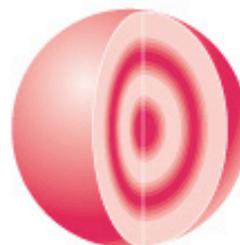
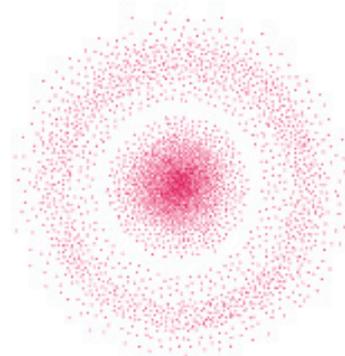
**Forma esférica**

(orbital no direccional)

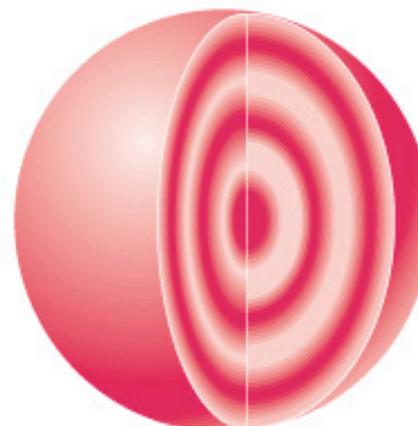
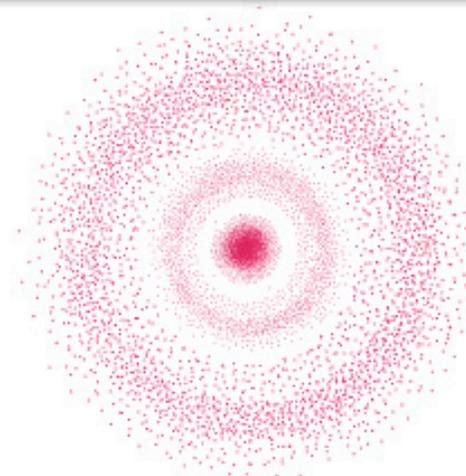
Número de nodos =  $n - 1$



(a) 1s



(b) 2s



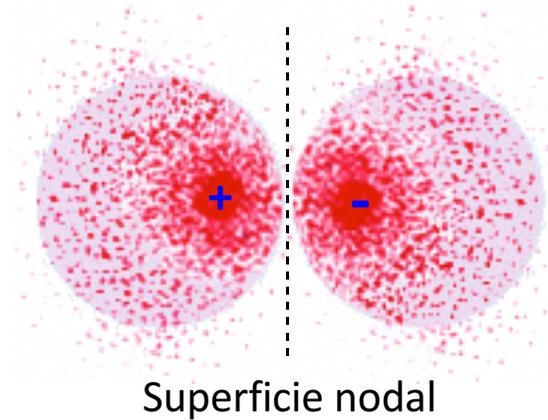
(c) 3s

# Parte angular, $A_{l, m_l}(\theta, \phi)$ . Forma de los orbitales

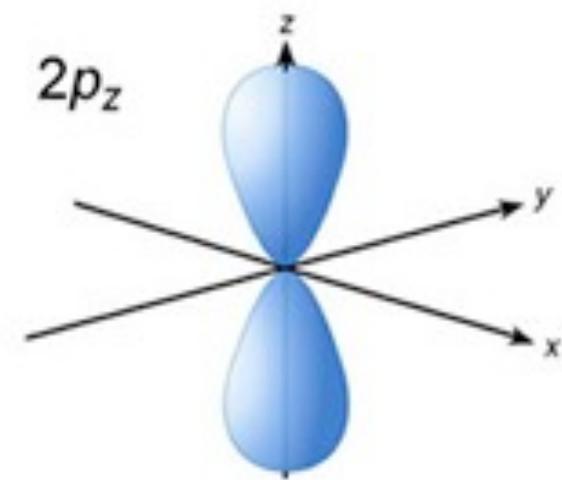
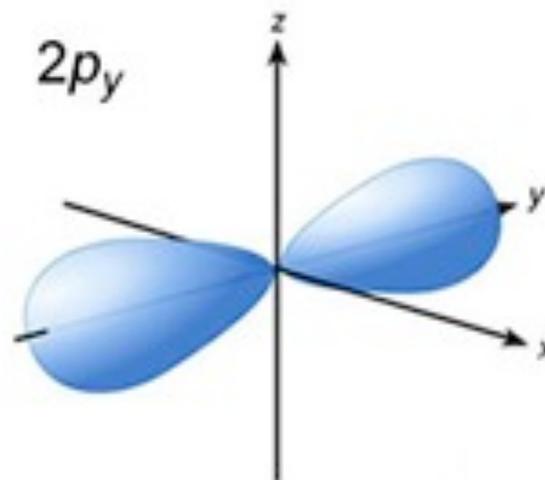
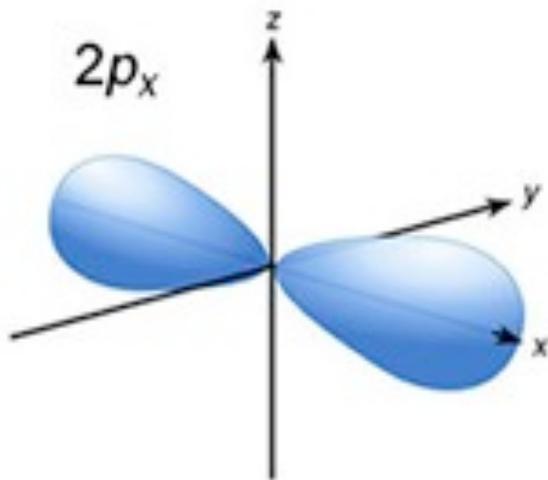
## Orbitales $p$

$A_{l, m_l}(\theta, \phi)$  dos esferas tangentes (orbital direccional).

$$l = 1 \begin{cases} m_l = -1 \\ m_l = 0 \\ m_l = +1 \end{cases}$$



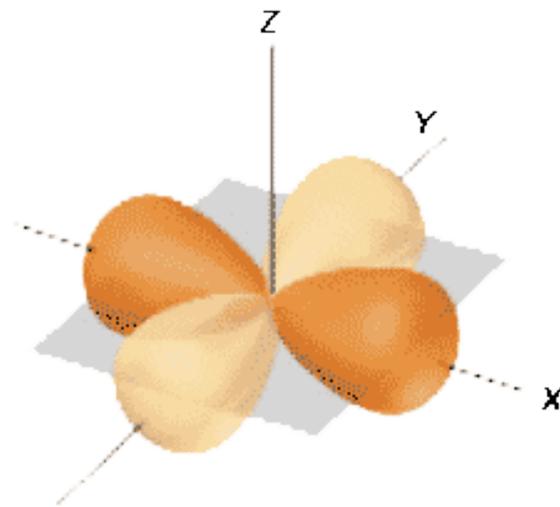
$A^2$  dos lóbulos elongados tangentes dispuestos a los largo de un eje de coordenadas.



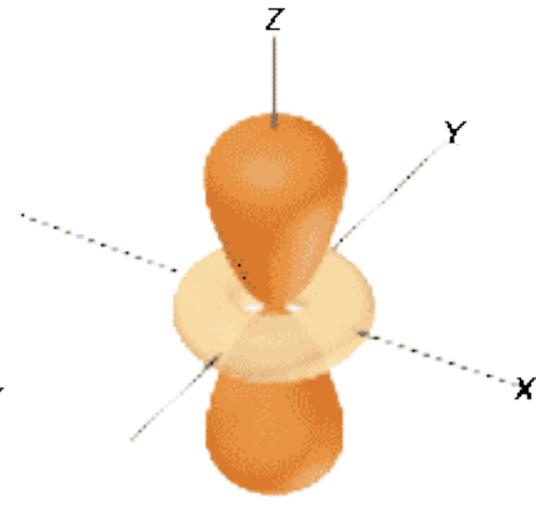
# Parte angular, $A_{l, m_l}(\theta, \phi)$ . Forma de los orbitales

## Orbitales $d$

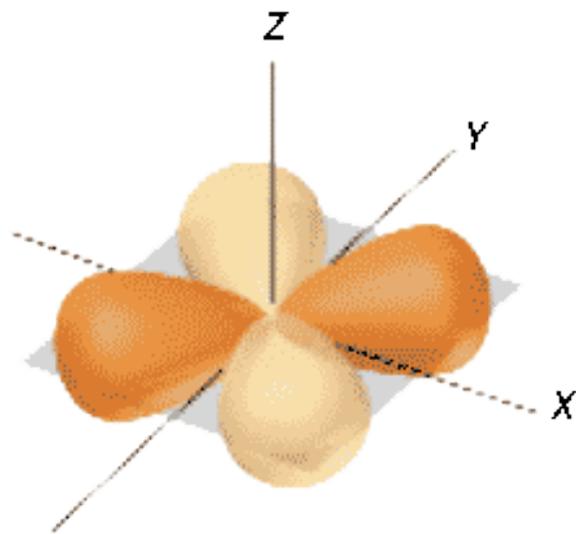
$$l = 2 \left\{ \begin{array}{l} m_l = -2 \\ m_l = -1 \\ m_l = 0 \\ m_l = +1 \\ m_l = +2 \end{array} \right.$$



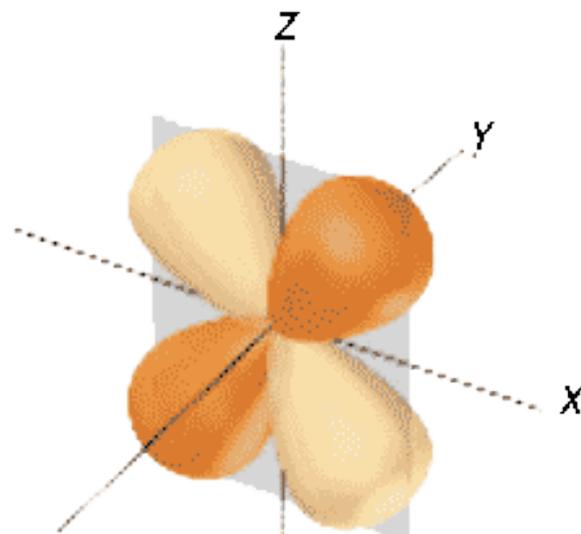
$d_{x^2-y^2}$



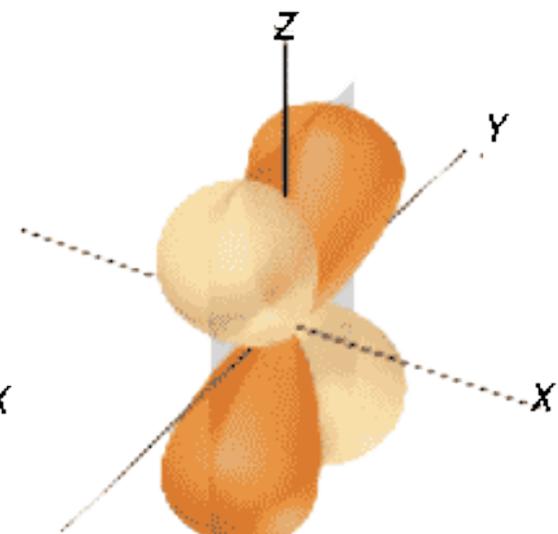
$d_{z^2}$



$d_{xy}$



$d_{xz}$



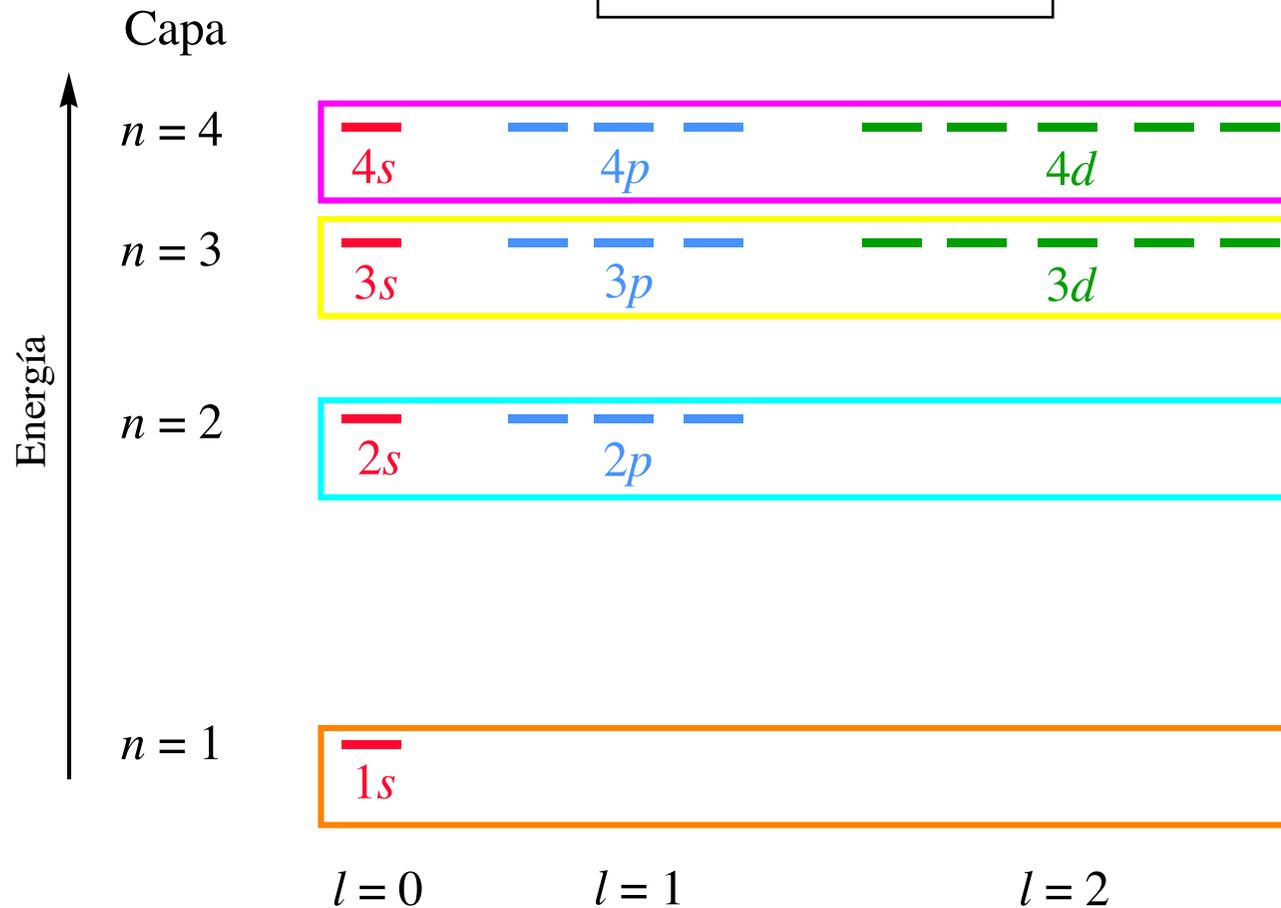
$d_{yz}$

# Energía de los orbitales

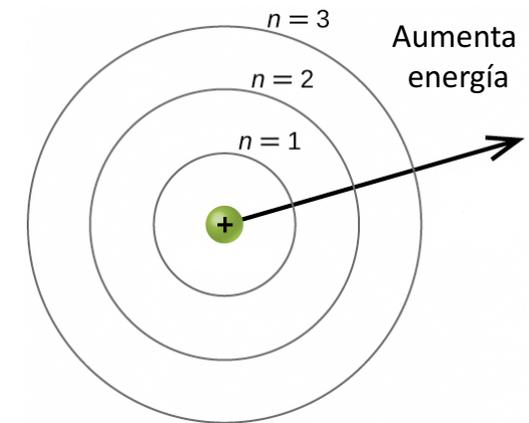
Al resolver la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno a cada función de ondas le corresponde un valor de energía  $E$ , función de  $Z$  y  $n$ .

$$E_n = - \text{cte} \frac{Z^2}{n^2}$$

$$\text{cte} = \frac{m_e \cdot e^4}{8h^2 \cdot \epsilon_0^2}$$



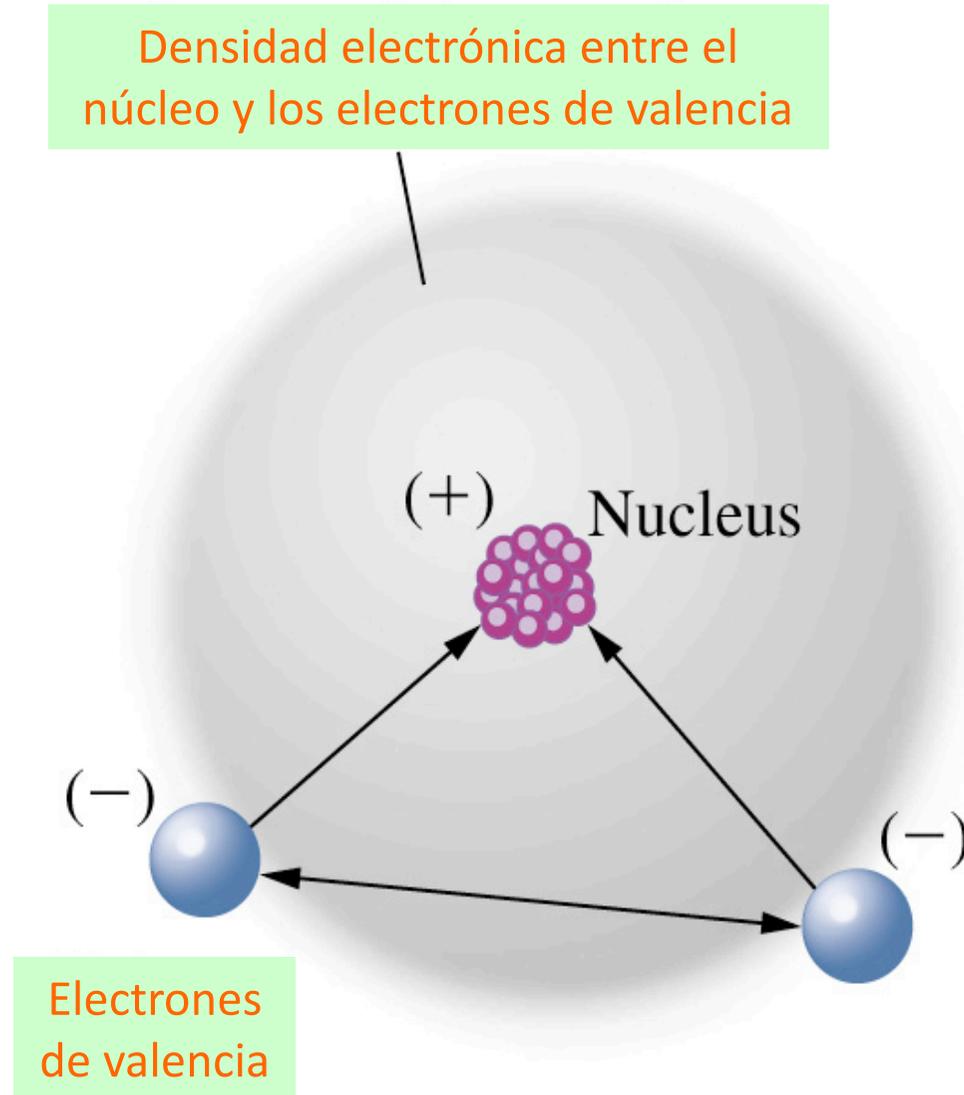
**Orbitales degenerados**



$2l + 1$  orbitales por subcapa;  $n^2$  orbitales por capa

# Átomos polieletrónicos

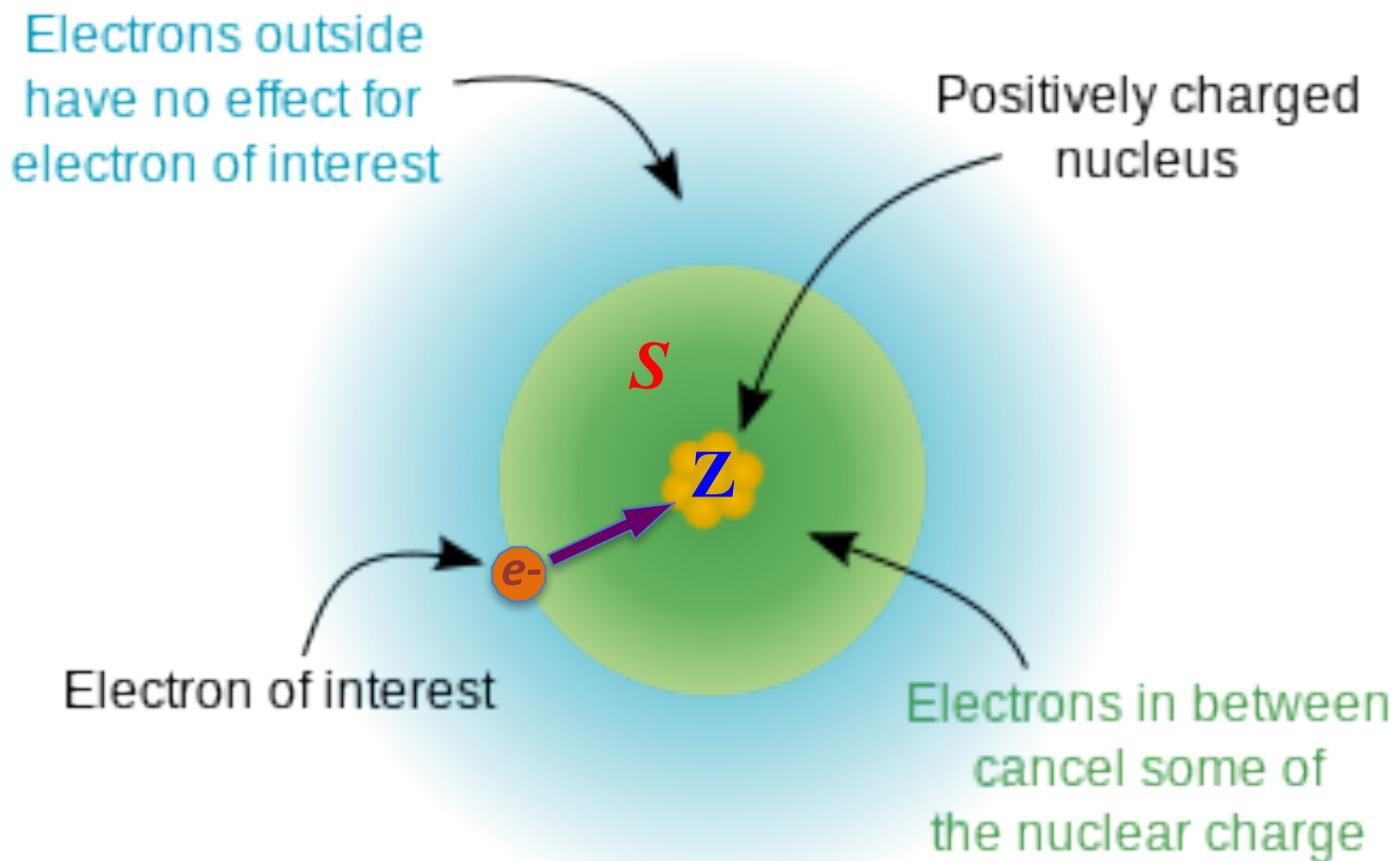
La *ecuación de Schrödinger* no se puede resolver con precisión para átomos polieletrónicos debido a la *repulsión interelectrónica* (repulsiones que se establecen entre los distintos electrones).



## Aproximación orbital. Apantallamiento

Considera que los electrones se encuentran en *orbitales hidrogenoides* y sometidos a una carga nuclear específica, *carga nuclear efectiva* ( $Z^*$ ), que resulta de corregir la  $Z$  del átomo por la *constante de apantallamiento* ( $S$ ), magnitud que engloba el efecto de las repulsiones del resto de electrones.

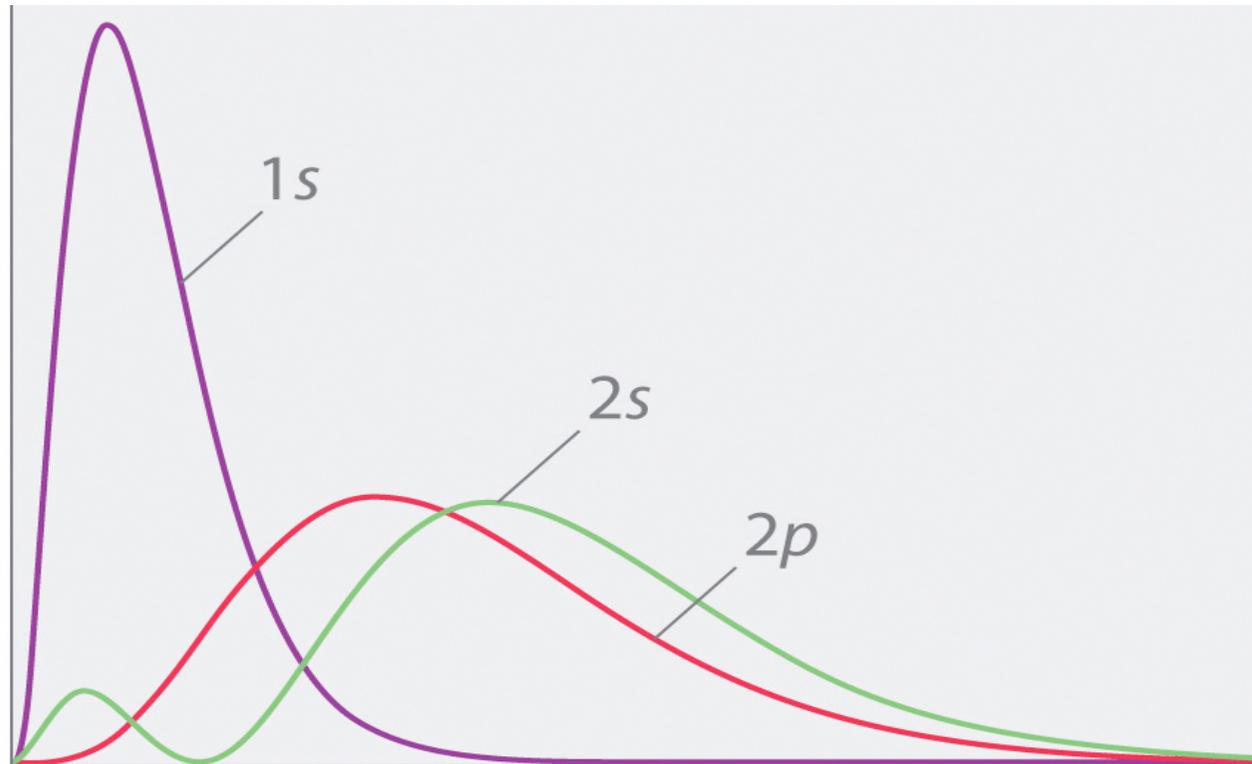
$$Z^* = Z - S$$



## Carácter penetrante de los orbitales

El valor de  $S$  no solo depende del nivel electrónico (del valor de  $n$ ) sino también del tipo de orbital (valor de  $l$ ) en el que se encuentre el electrón. Así, cuanto menor es el valor de  $l$  el orbital es más penetrante, sufre menor  $S$ , experimenta mayor  $Z^*$  y tiene menor  $E$

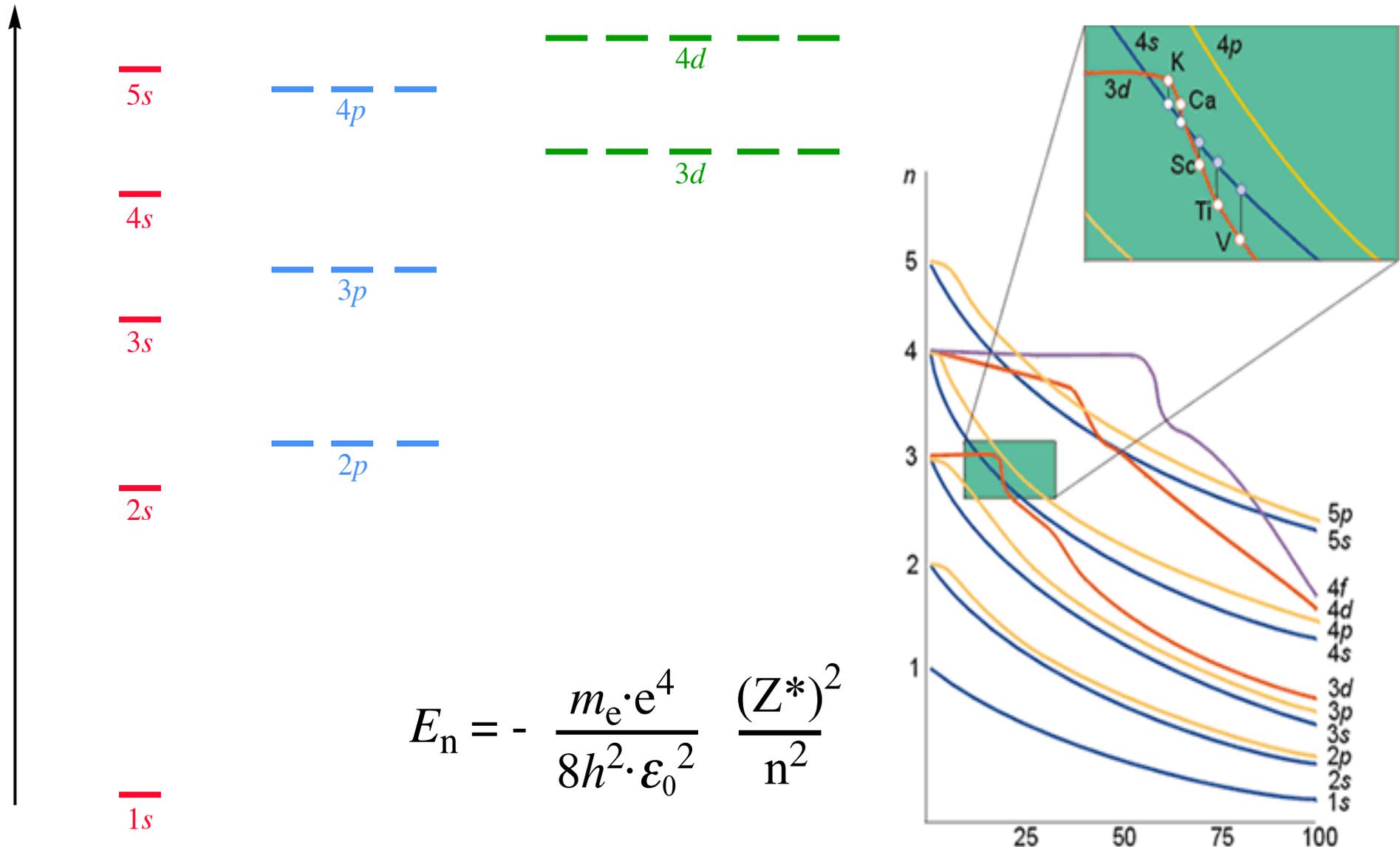
$$s > p > d > f$$



Los orbitales de los átomos polielectrónicos tienen la misma forma que los del hidrógeno ( $A$  no depende de  $Z$ ) pero diferente tamaño ( $R$  dependen de  $Z$ ).

# Energía de los orbitales en un átomo polielectrónico

En átomos polielectrónicos la energía de los orbitales depende de  $n$  y  $l$  ( $n + l$ ). Así, cuando ambos están vacíos,  $4s$  ( $4 + 0 = 4$ ) tiene menor energía que  $3d$  ( $3 + 2 = 5$ ). Luego, sólo los orbitales de un subnivel son *degenerados* (de la misma energía).



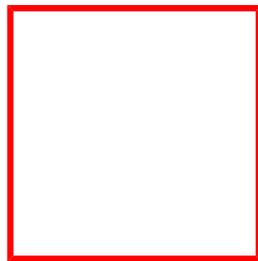
# Configuraciones electrónicas

*Configuración electrónica*, distribución de los electrones en los distintos orbitales. Configuración fundamental, excitadas, esféricas y de capa cerrada.

*Representaciones de configuraciones electrónicas*. Notación *spdf* y diagramas de orbitales.

$n/l^x$

**n** número principal  
**l** número secundario  
**x** número de electrones



$m_s = 1/2$



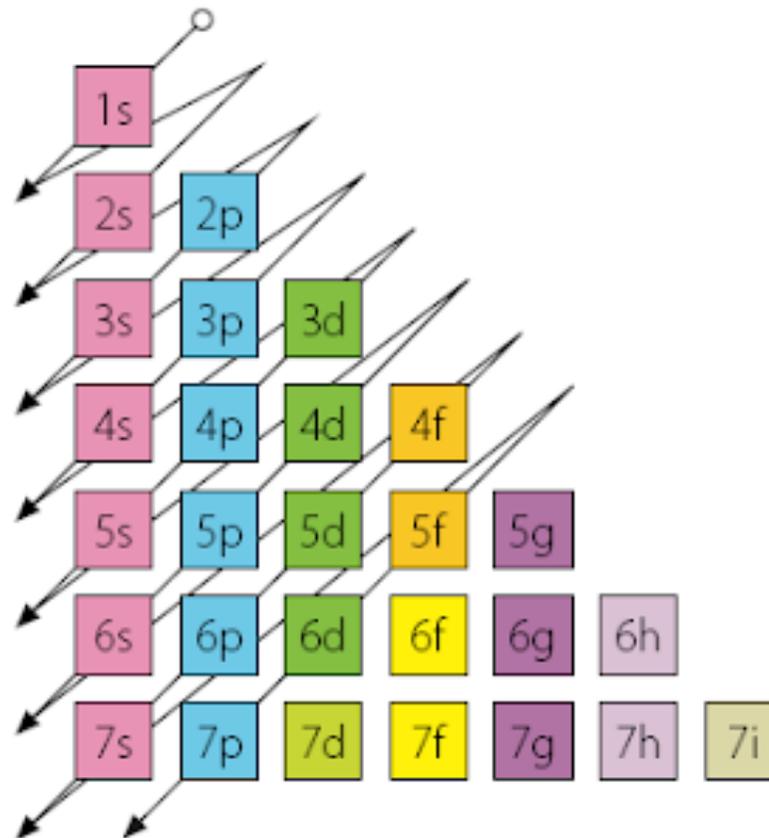
$m_s = -1/2$

# Configuraciones electrónicas

Principios y reglas para establecer la *configuración electrónica fundamental* de un átomo:

**1) Principio de construcción progresiva** (Aufbau). El llenado de orbitales se realiza en orden creciente de su energía ( $n + l$ ).

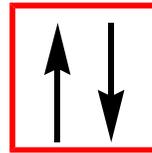
DIAGRAMA DE MÖELLER



# Configuraciones electrónicas

**2) Principio de exclusión de Pauli.** Dos electrones de un mismo átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales. Luego, como todos los electrones de un orbital ( $\Psi_{n, l, m_l}$ ) tienen los mismo valores de  $n$ ,  $l$  y  $m_l$ , solo se pueden diferenciar en valor de  $m_s$  y por lo tanto, en un orbital solo se pueden situar dos electrones y con espines opuestos o antiparalelos.

$$m_s = + 1/2$$



$$m_s = - 1/2$$

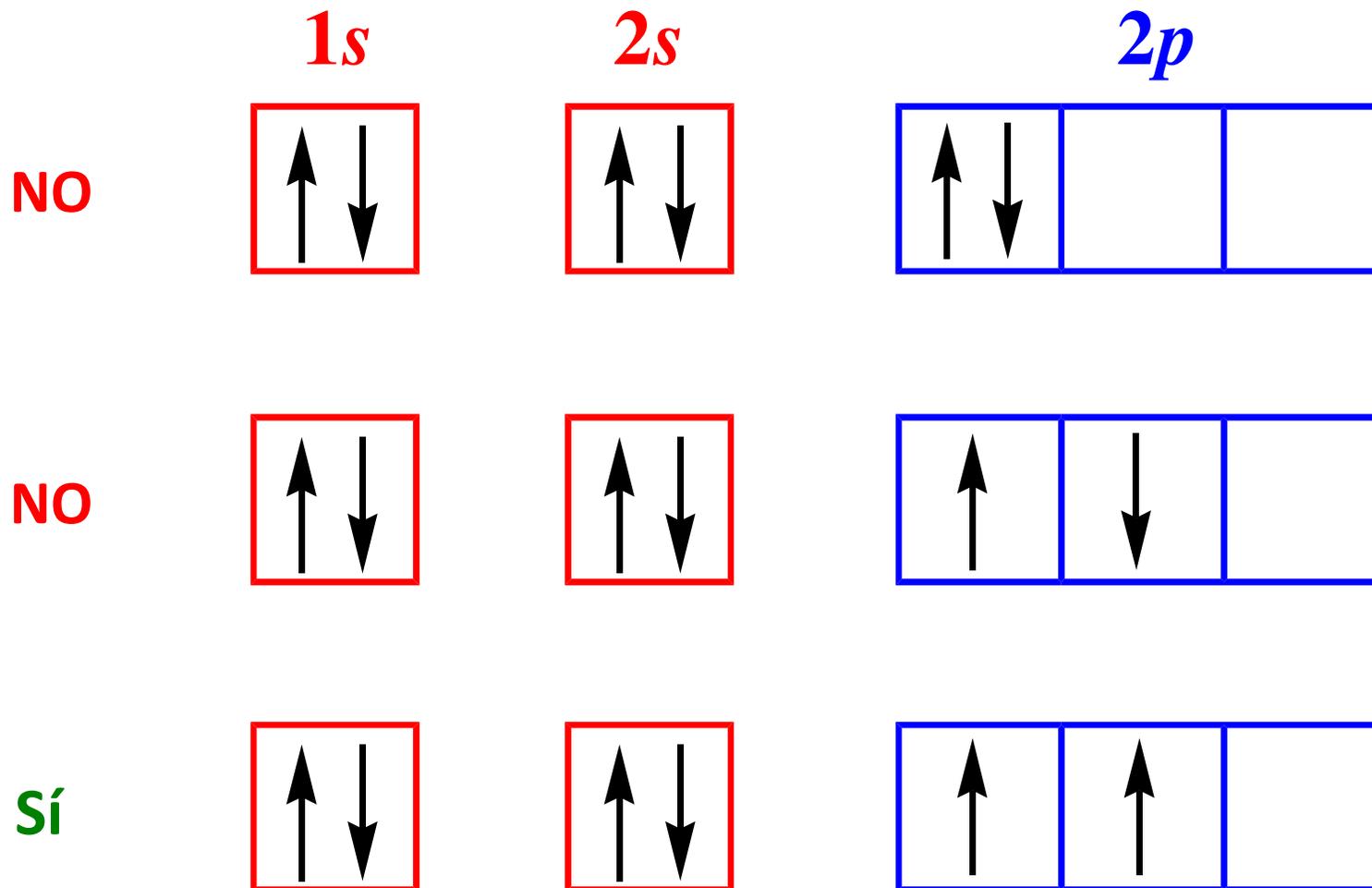
	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$	
1s	1	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
2s	2	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
2p	2	1	-1,0,+1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6
3s	3	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
3p	3	1	-1,0,+1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6
3d	3	2	-2,-1,0,+1,+2	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	10

Brackets on the right side of the table indicate the total number of orbitals for each shell:
 

- Shell 2 (2s and 2p): 2 + 6 = 8 orbitals
- Shell 3 (3s, 3p, and 3d): 2 + 6 + 10 = 18 orbitals

# Configuraciones electrónicas

3) **Regla de máxima multiplicidad de Hund.** Cuando se llenan *orbitales degenerados*, de la misma energía, la configuración más estable es la que presenta mayor número de electrones desapareados con espines paralelos. Los orbitales degenerados inicialmente se semioocupan con espines paralelos y más tarde, se completan.

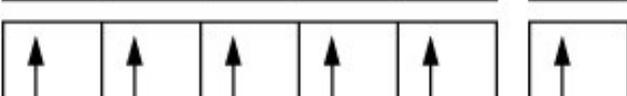
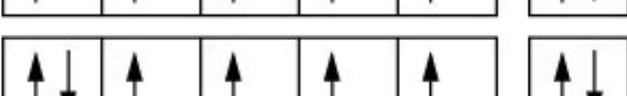


# Configuraciones electrónicas

Elemento	Z	Diagramas de orbitales			Notación <i>spdf</i>
		1s	2s	2p	
H	1	$\uparrow$			$1s^1$
He	2	$\uparrow\downarrow$			$1s^2$
Li	3	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$		$1s^2 2s^1$
Be	4	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		$1s^2 2s^2$
B	5	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^1 = [\text{He}] 2s^2 2p^1$
C	6	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^2 = [\text{He}] 2s^2 2p^2$
N	7	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^3 = [\text{He}] 2s^2 2p^3$
O	8	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^4 = [\text{He}] 2s^2 2p^4$
F	9	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^5 = [\text{He}] 2s^2 2p^5$
Ne	10	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{He}] 2s^2 2p^6$

## Excepciones. Configuraciones electrónicas esféricas

Las *configuraciones reales* de los *metales de transición* se desvían ligeramente de las que cabría esperar aplicando las normas vistas. *Configuraciones esféricas*.

Sc:	[Ar]		[Ar] $3d^14s^2$
Ti:	[Ar]		[Ar] $3d^24s^2$
V:	[Ar]		[Ar] $3d^34s^2$
Cr:	[Ar]		[Ar] $3d^54s^1$
Mn:	[Ar]		[Ar] $3d^54s^2$
Fe:	[Ar]		[Ar] $3d^64s^2$
Co:	[Ar]		[Ar] $3d^74s^2$
Ni:	[Ar]		[Ar] $3d^84s^2$
Cu:	[Ar]		[Ar] $3d^{10}4s^1$
Zn:	[Ar]		[Ar] $3d^{10}4s^2$

3d

4s