

1 La estructura electrónica de los átomos

- 1.1 La estructura del átomo
- 1.2 La luz: frecuencia, cuantos y efecto fotoeléctrico
- 1.3 El espectro del hidrógeno atómico. El modelo de Bohr y sus ampliaciones
- 1.4 El modelo mecano-cuántico. La ecuación de Schrödinger
- 1.5 El átomo de hidrógeno en el modelo mecano-cuántico. Forma de los orbitales atómicos
- 1.6 Los átomos polieletrónicos
- 1.7 Configuraciones electrónicas de los átomos polieletrónicos en su estado fundamental
- 1.8 Estados atómicos de energía. Términos de Russell–Saunders
- 1.9 Periodicidad de algunas propiedades físicas

1.1 La estructura del átomo

Las partículas subatómicas. Durante el siglo XIX, el descubrimiento de la electrolisis del agua (1800, **Nicolson** y **Carlisle**) y de las leyes de **Faraday** (1832) sugieren que las unidades de carga eléctrica están asociadas con los átomos. Pero no es hasta finales del siglo XIX y principios del XX que se identifican las partículas cargadas que componen el átomo. El *protón* y el *electrón* fueron identificados estudiando la conductividad de los gases a bajas presiones por **Goldstein** en 1886 y por **Thomson** en 1897, respectivamente. Estudiando el comportamiento de las partículas frente a campos eléctricos y magnéticos, se determinó que el protón es una partícula de carga positiva con una relación masa/carga de $1,04 \cdot 10^{-8}$ kg/C, mientras que el electrón es una partícula de carga negativa con una relación masa/carga de $5,69 \cdot 10^{-12}$ kg/C. En 1909, **Millikan** estudia la carga adquirida por una gota de aceite al ser irradiada con rayos X y propone que la unidad elemental de carga asociada al electrón y al protón vale $1,60 \cdot 10^{-19}$ C. A partir de este valor de carga y de sus relaciones masa/carga, se determinaron las masas del electrón y la del protón, siendo ésta 1835 mayor que aquella (tabla 1.1). Al bombardear berilio con partículas α de alta energía, **Chadwick** demostró en 1932 que los átomos están constituidos también por partículas sin carga llamadas *neutrones*, de masa similar a la del protón.

Tabla 1.1. Las partículas subatómicas

Nombre	Símbolo	Masa	Carga	Descubrimiento
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	$1,675 \cdot 10^{-27}$ kg		Chadwick, 1932

El modelo atómico de Rutherford. En 1911, **Rutherford**, **Geiger** y **Marsden** estudiaron las trayectorias de las partículas α disparadas contra láminas de diferentes materiales (figura 1.1). De acuerdo con los resultados obtenidos, Rutherford propuso un modelo de átomo (figura 1.2) caracterizado por la existencia de un núcleo central con una carga positiva idéntica a la negativa de los electrones, que están fuera del núcleo, y que contiene el 99,9% de la masa total del átomo en sólo el 0,01% de su diámetro ($d \approx 1 \cdot 10^6$ toneladas/cm³). El tamaño de un átomo es del orden de 10^{-10} m (= 1 Å) mientras que el del núcleo es del orden de 10^{-15} m.

Figura 1.1. Dispositivo experimental de Rutherford para la medida de la dispersión de partículas α , mediante láminas metálicas muy delgadas. La fuente de partículas α es el polonio radiactivo colocado en el interior de un bloque de plomo, que sirve para proteger de las radiaciones y para seleccionar un haz de partículas. La lámina de oro que se utilizó tenía un espesor de $6 \cdot 10^{-5}$ cm. La mayoría de las partículas pasaban con poca o ninguna desviación, a. Unas pocas se desviaban ángulos grandes, b, y, ocasionalmente, alguna partícula rebotaba en la lámina, c.

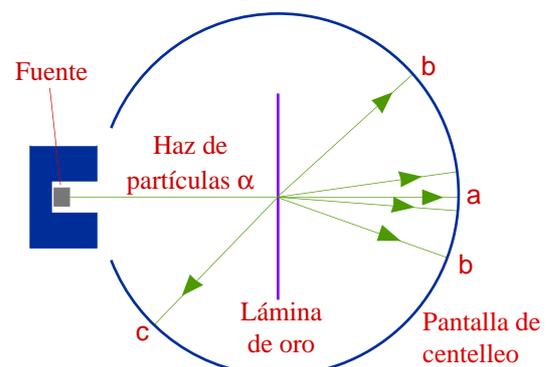
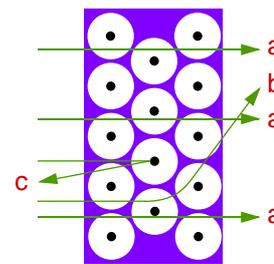


Figura 1.2. Interpretación del experimento de Rutherford. La mayor parte del espacio de un átomo está casi “vacío” ya que sólo está ocupado por livianos electrones. Toda la carga positiva del átomo y casi toda su masa se encuentra en su centro, en un núcleo muy denso y pequeño. La mayoría de las partículas α con carga positiva (a) atraviesan el átomo por el espacio desocupado sin experimentar desviaciones. Algunas (b) se acercan a los núcleos y se desvían al ser repelidas por su carga positiva. Sólo unas pocas llegan a acertar (c) en un núcleo y salen despedidas hacia atrás.



La representación no es a escala. Si los núcleos fueran tan grandes como los puntos negros que los representan, el tamaño del átomo debería ser de unas decenas de metros.

Nucleones. El núcleo atómico está constituido por protones y neutrones, que por ello se llaman *nucleones*. El *número atómico* (Z) de un átomo es el número de protones, que es igual al de electrones en el átomo neutro, e identifica a un elemento. El *número neutrónico* (N) es el número de neutrones. El *número másico* (A) de un átomo es el número de nucleones, $A = Z + N$. Un elemento puede contener átomos de diferente número másico, es decir, puede contener diferentes *isótopos* de distinta masa atómica (tabla 1.2). En un elemento natural, la abundancia relativa de sus isótopos en la naturaleza suele ser casi constante y recibe el nombre de *abundancia isotópica natural*. La denominada masa atómica de un elemento es una *media* de las masas de sus isótopos naturales *ponderada* de acuerdo a su abundancia relativa.

Tabla 1.2. Algunos elementos con varios isótopos

Nombre	Símbolo	Número atómico (Z)	Número neutrónico (N)	Número másico (A)	Masa	Abundancia natural, %
Hidrógeno-1	^1H	1	0	1	$1,674 \cdot 10^{-24}$ g, 1,008 u	99,985
Deuterio	^2H o D	1	1	2	$3,344 \cdot 10^{-24}$ g, 2,014 u	0,015
Tritio	^3H o T	1	2	3	$1,674 \cdot 10^{-24}$ g, 3,016 u	muy inestable
Carbono-12	^{12}C	6	6	12	$1,9926 \cdot 10^{-23}$ g, 12 u exactas	98,90
Carbono-13	^{13}C	6	7	13	$2,159 \cdot 10^{-23}$ g, 13,00 u	1,10
Cloro-35	^{35}Cl	17	18	35	$5,807 \cdot 10^{-23}$ g, 34,97 u	75,77
Cloro-37	^{37}Cl	17	20	37	$6,138 \cdot 10^{-23}$ g, 36,97 u	24,23
Uranio-235	^{235}U	92	143	235	$3,902 \cdot 10^{-22}$ g, 235,0 u	0,72
Uranio-238	^{238}U	92	146	238	$3,953 \cdot 10^{-22}$ g, 238,05 u	99,27

Modelo electrónico. ¿Por qué los electrones no caen sobre el núcleo que los atrae? La situación recuerda a la Tierra que no cae sobre el Sol porque gira en una órbita estacionaria, en la que fuerza centrípeta y fuerza de atracción gravitatoria se igualan. Sin embargo, el modelo planetario no es aplicable a partículas cargadas, ya que según las leyes clásicas del electromagnetismo, un electrón con un movimiento acelerado, como el circular, radia energía electromagnética, lo que debería producir su progresiva caída sobre el núcleo. Un modelo electrónico coherente se encuentra en las leyes de la mecánica cuántica.

1.2 La luz: frecuencia, cuantos y efecto fotoeléctrico

Naturaleza ondulatoria de la luz. La luz es una *radiación electromagnética*, es decir, una onda de campos eléctricos y magnéticos. Se caracteriza, como cualquier onda, por su *frecuencia* (ν), que se define como el número de ciclos por unidad de tiempo y cuya unidad en el SI es el hertz o hercio (Hz), equivalente a 1 (ciclo) s^{-1} . La *longitud de onda* (λ) es la distancia entre picos y su relación con la frecuencia es $\lambda = c/\nu$, donde c es la velocidad de la luz. La frecuencia de una luz determina su *color*, aunque sólo es visible una parte del espectro electromagnético (figura 1.3).

La luz como un haz de partículas. En 1900, **Max Planck** estudia la radiación emitida por un cuerpo negro y observa que es como si ésta fuera emitida en porciones $E = h\nu$, donde h es la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J s). En 1906, **Einstein** estudia el efecto fotoeléctrico (figura 1.4) y, para explicarlo, propone que la luz puede ser considerada como un haz de partículas o como una onda, con una relación $E = h\nu$ entre la energía cinética de cada partícula y la frecuencia de la onda (recuadro 1.1). Una partícula de luz recibe el nombre de *fotón* y la energía de cada fotón es un *cuanto* de energía.

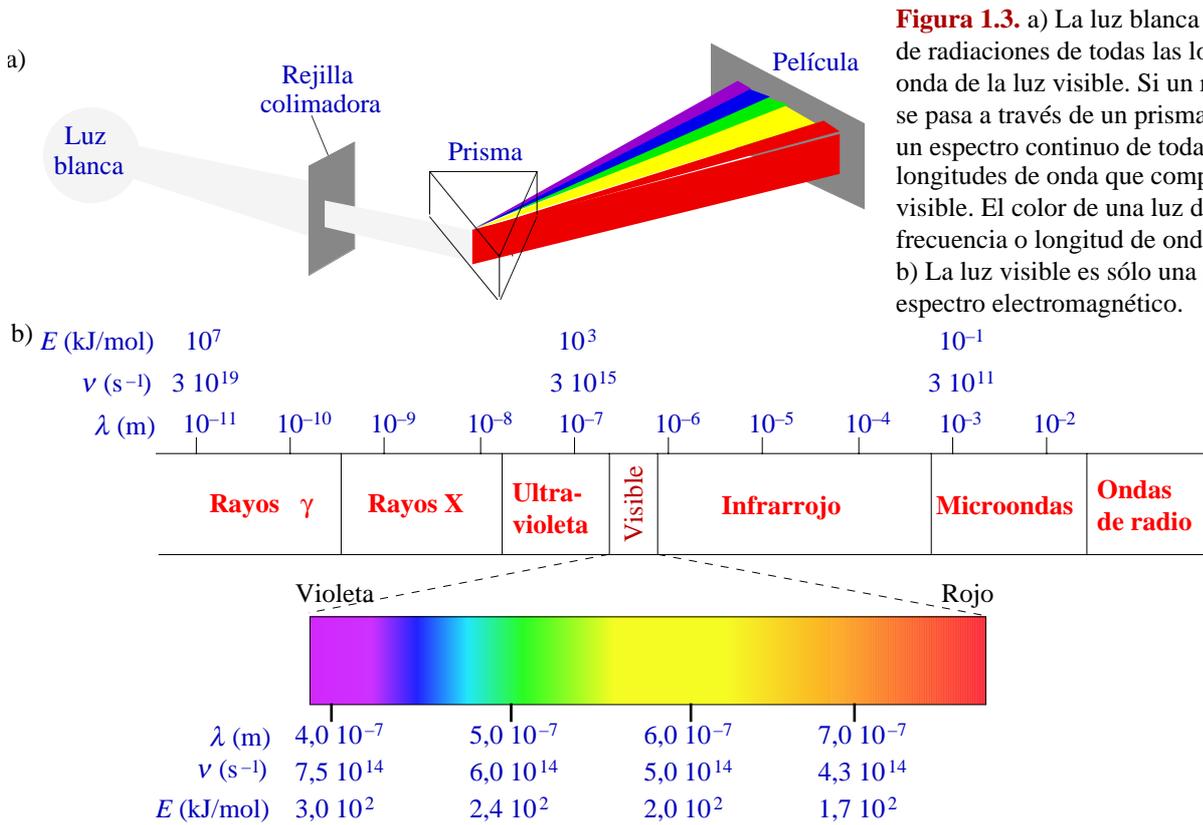


Figura 1.3. a) La luz blanca es una mezcla de radiaciones de todas las longitudes de onda de la luz visible. Si un rayo estrecho se pasa a través de un prisma, se separa en un espectro continuo de todas las longitudes de onda que componen la luz visible. El color de una luz depende de su frecuencia o longitud de onda. b) La luz visible es sólo una porción del espectro electromagnético.

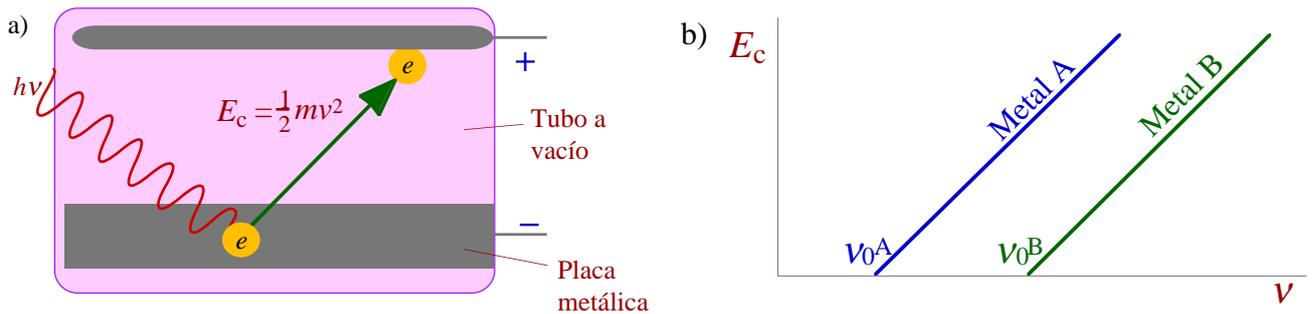


Figura 1.4. a) Efecto fotoeléctrico. Cuando una radiación electromagnética de frecuencia suficiente choca contra la superficie de un metal (electrodo negativo) en el interior de un tubo a vacío, se desprenden electrones del metal que crean una corriente eléctrica. La intensidad de la corriente crece con la intensidad de la radiación. b) La gráfica relaciona la energía cinética de salida de los electrones con la frecuencia de la luz. Para cada metal, hay una frecuencia umbral ν_0 por debajo de la cual la luz no es capaz de arrancar electrones de la placa metálica. Por encima de la misma, la energía cinética aumenta linealmente con la frecuencia. La pendiente de la recta es la misma para todos los metales.

Recuadro 1.1. El efecto fotoeléctrico

Las observaciones experimentales señaladas en la figura 1.4 pueden explicarse suponiendo que la luz está compuesta de fotones de energía $h\nu$, de forma que cada fotón puede transmitir su energía a un sólo electrón durante la colisión.

- Una luz es incapaz de arrancar electrones de un metal por muy intensa que sea, si no tiene una frecuencia mínima. Esta frecuencia umbral es diferente para cada metal. Un electrón se encuentra atrapado en un metal por una energía de la que debe disponer como mínimo un fotón para poder arrancarlo. Cuanto más intensa sea una luz, mayor es el número de fotones del rayo, pero la energía de cada fotón únicamente depende de la frecuencia de la radiación. Si E_0^A es la energía que atrapa a un electrón en el metal A, la frecuencia mínima ν_0^A que debe tener un fotón es

$$E_0^A = h\nu_0^A$$

Cada metal tiene una energía E_0 , y por tanto una frecuencia umbral ν_0 , característica.

- La energía cinética de los electrones depende linealmente de la frecuencia de la luz, siendo la pendiente igual para todos los metales. Por choque, el fotón transmite toda su energía al electrón, el cual usa parte en salir del metal y el resto la almacena en forma de energía cinética. La energía cinética de los electrones arrancados debe ser igual a

$$E_c = E_{\text{fotón}} - E_0 = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - h\nu_0)$$

lo que explica la línea recta de la figura 1.4b en la que la pendiente, igual para todos los metales, debe ser igual a h .

- La intensidad de la corriente crece con la intensidad de la radiación. Un rayo intenso contiene un mayor número de fotones, por lo que es capaz de arrancar un mayor número de electrones.

1.3 El espectro del hidrógeno atómico. El modelo de Bohr y sus ampliaciones

El espectro del hidrógeno. Cuando se pasa una corriente eléctrica a través de un gas en un tubo a presión muy baja, se emite una luz cuyo espectro no es continuo sino a líneas (figura 1.5).

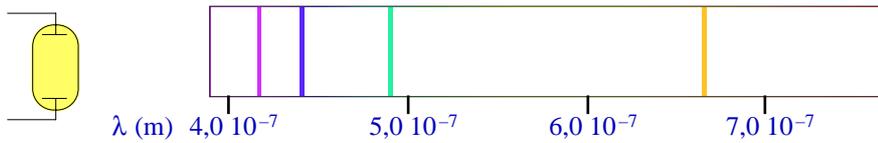


Figura 1.5. La luz que emite un tubo de descarga relleno de un gas está compuesta por frecuencias discretas y da un *espectro de líneas*.

Cada gas da un espectro característico. Al estudiar el espectro del hidrógeno, se encontró una relación matemática entre las frecuencias de sus líneas llamada ecuación de Rydberg:

$v = \mathcal{R} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$	Serie de Lyman	$n_1 = 1$	$n_2 = 2, 3, 4, 5 \dots$	Serie de Brackett	$n_1 = 4$	$n_2 = 5, 6, 7, 8 \dots$
	Serie de Balmer	$n_1 = 2$	$n_2 = 3, 4, 5, 6 \dots$	Serie de Pfund	$n_1 = 5$	$n_2 = 6, 7, 8, 9 \dots$
	Serie de Pashen	$n_1 = 3$	$n_2 = 4, 5, 6, 7 \dots$	$\mathcal{R} = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (constante de Rydberg)		

¿Cómo se origina un espectro de emisión? En un tubo de descarga, la corriente eléctrica aumenta la temperatura generando suficiente agitación térmica como para que los átomos rompan sus enlaces y los electrones salten a estados de energía superior. Los espectros de emisión los producen los átomos al retornar sus electrones a estados de menor energía, por lo que informan sobre los *estados electrónicos del átomo*.

El modelo de Bohr. Con esta información, Bohr propuso en 1913 su modelo de electrones que giran en torno al núcleo en órbitas circulares para las que no es aplicable el concepto clásico según el cual una carga acelerada emite radiaciones continuamente. Bohr postuló que “un electrón siempre absorbe o emite energía electromagnética en cuantos *completos* de $h\nu$ ” (primer postulado). Como la luz emitida en el espectro de un átomo no contiene todas las frecuencias, Bohr sugirió que no todas las órbitas son posibles y, en concreto, propuso que “las únicas órbitas en que se puede mover un electrón son aquellas en las que su momento angular es $nh/2\pi$, siendo n un número entero. Cuando un electrón se encuentra en estas órbitas, no emite energía” (segundo postulado). El número n se llama *número cuántico principal*.

A partir de estos postulados (recuadro 1.2), Bohr calculó la energía (figura 1.6) y el radio (figura 1.7) de las órbitas de un electrón en el átomo de hidrógeno. Además, dedujo la ecuación de Rydberg y el valor de su constante (recuadro 1.3).

Recuadro 1.2. Modelo de Bohr: Deducción del radio y energía de las órbitas

La fuerza centrípeta asociada al giro de un electrón en una órbita circular vale

$$F_{\text{centrípeta}} = m_e \frac{v^2}{r} \quad (m_e = \text{masa del electrón}, v = \text{velocidad}, r = \text{radio de la órbita})$$

La fuerza de atracción electrostática entre el electrón y el núcleo vale

$$F_{\text{elect.}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad (Z = \text{número atómico}, 1 \text{ para H}, e = \text{carga elemental})$$

Si el electrón gira estacionariamente, ambas fuerzas tienen que ser iguales, $m_e \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}$

Despejando la velocidad, $v = \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{m_e r}}$ Velocidad que, según la mecánica clásica, debe tener un electrón para moverse estacionariamente en una órbita de radio r .

Para que en su giro el electrón no emita ninguna radiación electromagnética, el segundo postulado de Bohr señala que su momento angular ($m_e vr$) debe de ser igual a $nh/2\pi$

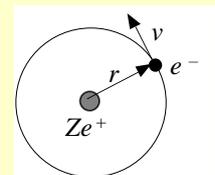
$$m_e vr = m_e \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{m_e r}} r = \frac{nh}{2\pi} \text{ donde } n = 1, 2, 3 \dots$$

Despejando r , $r = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} \frac{n^2}{Z} = a_0 \frac{n^2}{Z}$ Radio de las únicas órbitas admitidas por el 2º postulado de Bohr. La constante a_0 recibe el nombre de *radio de Bohr* y vale $0,529 \text{ \AA}$.

La energía total de cada órbita viene dada por:

$$E = E_{\text{cinética}} + E_{\text{potencial}} = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = \frac{1}{2} m_e \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{m_e r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r}$$

Sustituyendo r , por la expresión obtenida anteriormente: $E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r} = -\frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{Z^2}{n^2} = -21,8 \cdot 10^{-19} \frac{Z^2}{n^2}$ julios



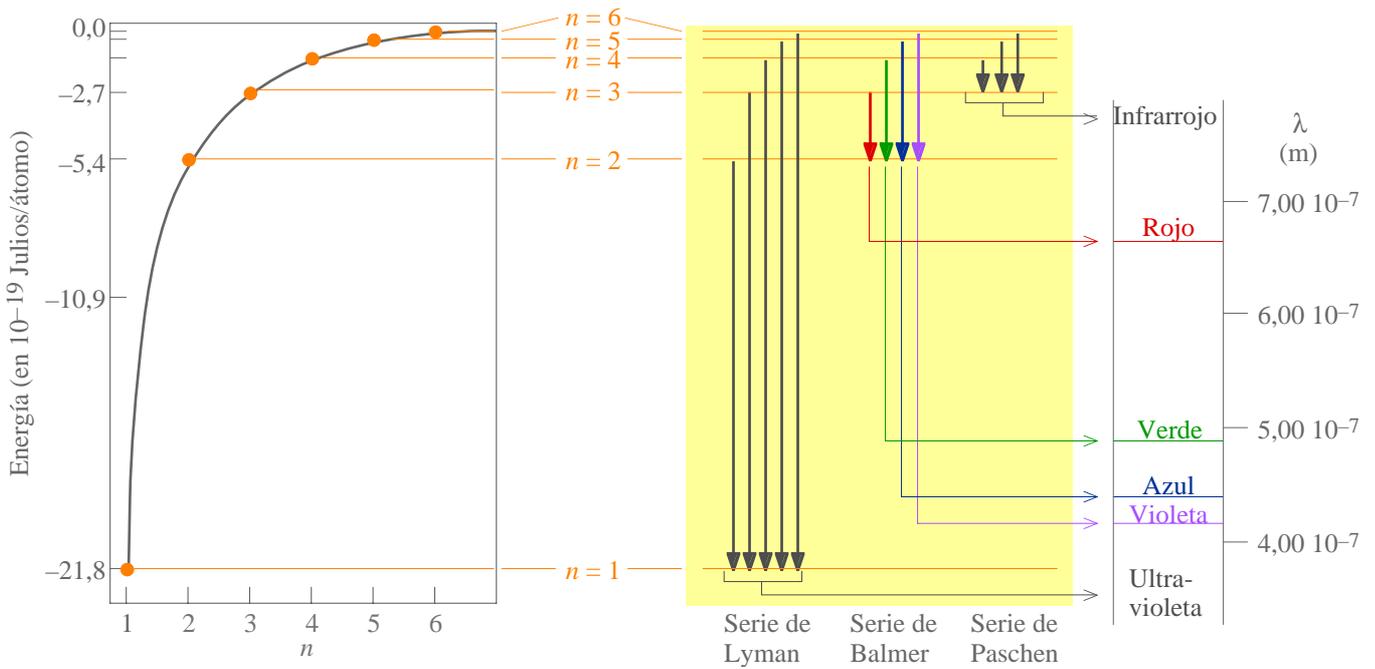


Figura 1.6. a) Gráfica de la energía de los orbitales atómicos del hidrógeno en función de n . Obsérvese que al aumentar n , la diferencia de energía entre estados de energía sucesivos es cada vez más pequeña. b) Algunas transiciones electrónicas que pueden ocurrir en un átomo excitado de hidrógeno. Las transiciones hasta $n = 1$ son las de mayor energía y dan las rayas de menor longitud de onda (las de la serie de Lyman en el ultravioleta). Las líneas de la serie de Balmer aparecen en el visible; la de mayor longitud de onda (la roja) se debe a una transición desde $n = 3$ a $n = 2$.

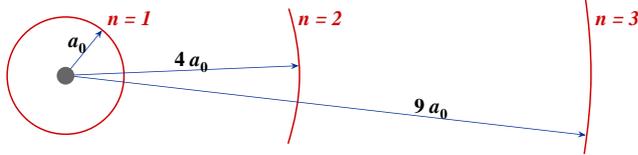


Figura 1.7. Distancia relativa entre las tres primeras órbitas atómicas del hidrógeno, según el modelo de Bohr. Obsérvese que la diferencia de distancia entre órbitas sucesivas es cada vez mayor al aumentar n . La distancia entre la primera órbita y el núcleo (a_0) es igual a $0,529 \text{ \AA}$ y se llama *radio de Bohr*.

Recuadro 1.3. Modelo de Bohr: Deducción de la ecuación de Rydberg

Un electrón absorbe o emite energía al saltar de una órbita a otra del hidrógeno ($Z = 1$):

$$E_2 - E_1 = \frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{Energía emitida o absorbida por un electrón al pasar de una órbita 1 a una órbita 2, en el átomo de hidrógeno.}$$

El primer postulado de Bohr propone que cada electrón en una transición emite o absorbe un único cuanto de luz, por lo que la frecuencia de la radiación emitida o absorbida vendrá dada por la relación de Planck:

$$E_{\text{fotón}} = E_2 - E_1 = h\nu; \quad h\nu = \frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right); \quad \nu = \frac{m_e e^4}{8h^3 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

El valor de la expresión $\frac{m_e e^4}{8h^3 \epsilon_0^2}$ coincide con el valor experimental de la constante de Rydberg (diferencia $< 0,00001\%$).

Otros números cuánticos. El espectro de emisión del hidrógeno se complica en presencia de un campo magnético (efecto Zeeman). Para explicarlo, **Sommerfeld** sugirió la existencia también de órbitas electrónicas elípticas cuya excentricidad vendría dada por un nuevo número cuántico llamado *azimutal* (l , tabla 1.3) y su orientación por otro llamado *magnético orbital* (m_l). Los números cuánticos *de espín* (s y m_s) se propusieron para justificar la presencia de dobletes en el espectro de, entre otros, el hidrógeno (efecto Zeeman anormal). A veces se mencionan sólo cuatro números cuánticos (n, l, m_l y m_s), y se omite el de espín s porque su valor para el electrón es constante ($1/2$).

A pesar del avance fundamental que representó el modelo de Bohr, pronto se vieron sus problemas: hechos experimentales no explicados (momento magnético nulo del orbital s , átomos polieletrónicos...), ideas que se mostrarían como incorrectas (trayectorias y momentos definidos) y debilidades metodológicas (era necesario un modelo donde el momento angular y los números cuánticos fueran un resultado de la teoría misma y no un ajuste empírico en función de parámetros experimentales).

Tabla 1.3. Números cuánticos del átomo de hidrógeno

Nombre	Símbolo	Valores	Nombre de conjunto	Sinónimos	Describe
principal	n	1, 2, 3, ...	nivel o capa	$K (n = 1), L (2), M (3), N (4), \dots$	tamaño y energía orbital
azimutal*	l	0, ..., $n-1$	subnivel o subcapa	$s (l = 0), p (1), d (2), f (3), \dots$	forma del orbital
magnético orbital	m_l	+ $l, \dots, -l$	orbital** de una subcapa		orientación del orbital
de espín	s	$1/2$			espín del electrón
magnético de espín	m_s	$\pm 1/2$			orientación del espín

*También llamado momento angular orbital; **órbita en el lenguaje de Bohr, *orbital* en el de la mecánica cuántica.

1.4 El modelo mecano-cuántico. La ecuación de Schrödinger

La dualidad partícula–onda. En 1924, **de Broglie** propone que cualquier partícula (por ejemplo, un electrón) puede considerarse como una onda con $\lambda = h/mv$ (tabla 1.4). En 1927, Davisson y Germer observan la difracción, propiedad característica de las ondas, de un haz de electrones en una lámina metálica.

Tabla 1.4. Longitudes de onda de partículas

Partícula	Masa (kg)	Velocidad ($m s^{-1}$)	Longitud de onda (Å)
Electrón libre gaseoso (300 K)	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$1,17 \cdot 10^5$	63
Electrón libre gaseoso ($200 \cdot 10^3$ K)	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$3,00 \cdot 10^6$	2,4
Electrón del átomo de H ($n = 1$)	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$2,19 \cdot 10^6$	3,3
Átomo de He gaseoso (300 K)	$6,64 \cdot 10^{-27}$	1370	0,73
Pelota de Béisbol	0,10	20	$3,3 \cdot 10^{-24}$

Principio de incertidumbre. La experiencia demuestra que en un experimento dado materia y radiación exhiben un comportamiento de onda o un comportamiento de partícula, pero nunca los dos a la vez. Las propiedades de onda y de partícula son complementarias en el sentido de que no se pueden conocer ambas con total precisión. Así lo recoge el *principio de incertidumbre*, formulado en 1927 por **Heisenberg**, que afirma que el producto de las imprecisiones de dos magnitudes complementarias A y B no puede ser nunca menor de una cantidad pequeña del orden de h . La posición y el momento en una misma dirección son magnitudes complementarias entre sí y sus precisiones máximas están limitadas por la expresión:

$$\Delta x \cdot \Delta(mv_x) \geq \frac{h}{4\pi}$$

donde Δx y $\Delta(mv_x)$ son, respectivamente, las imprecisiones en la posición y la cantidad de movimiento.

Ejemplo. Imprecisión mínima en la posición de partículas cuya imprecisión en la velocidad es del 1%

Partícula	Masa (kg)	Velocidad ($m s^{-1}$)	Imprecisión mínima en la posición (m)
Automóvil	1000	28 (100 km/h)	10^{-37}
Electrón del átomo de H ($n = 1$)	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$2,19 \cdot 10^6$	$26 \cdot 10^{-10}$ (26 Å, el radio de Bohr es 0,529 Å)

La consecuencia de la incertidumbre posición–momento es que no se puede especificar la trayectoria de una partícula, pues ello implicaría conocer en un instante dado con total precisión su posición y su momento. La mecánica cuántica no trata la trayectoria en términos de determinación sino de probabilidad.

La ecuación de Schrödinger. Las ideas de De Broglie sugirieron la posibilidad de caracterizar a una partícula como el electrón mediante una *función de onda* (ψ). El electrón en el átomo está aprisionado por el campo eléctrico producido por el núcleo. En 1926, **Schrödinger** propuso que las ondas de los electrones en tal situación eran *estacionarias* (figura 1.8 y recuadro 1.4). Además propuso describir el comportamiento del electrón mediante una ecuación de ondas, resultado de combinar las ecuaciones clásicas de una onda y de una partícula mediante la ecuación de De Broglie (recuadro 1.5).

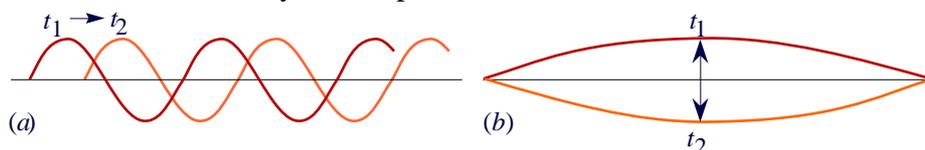


Figura 1.8. (a) Una onda no estacionaria se "desplaza" con el tiempo. (b) Una cuerda de una guitarra vibrando es un ejemplo de onda estacionaria.

Recuadro 1.4. Función de una onda. Ecuación de ondas.

La función de una onda. Una onda se describe mediante una función de ondas $\Psi(x, t)$ que da la altura de la onda en cada punto e instante. En una onda estacionaria, como la representada en la figura 1.8b, esta función se puede expresar como el producto de una función dependiente de x , que da la envolvente o amplitud máxima en cada punto, y otra dependiente de t que indica en qué punto del recorrido se encuentra en un momento determinado:

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \psi(t)$$

En nuestro desarrollo, sólo nos interesa la amplitud de la onda $\psi(x)$, que para una onda como la de la figura 1.8b, se puede describir mediante una función como la siguiente:

$$\psi(x) = A \sin(2\pi x/\lambda) \quad (1)$$

La ecuación de ondas. Una función que represente a una onda cumple la ecuación de ondas (2):

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad (2)$$

Ejercicio Demuestra que la función (1) cumple la ecuación (2).

Recuadro 1.5. Origen de la ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger es el resultado de combinar la ecuación que caracteriza a una onda estacionaria (1) con la que caracteriza a una partícula (2), mediante la relación de De Broglie (3).

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \psi}{dx^2} &= -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi & (1) \\ E &= E_c + V = \frac{1}{2} m_e v^2 + V & (2) \\ \lambda &= \frac{h}{m_e v} & (3) \end{aligned} \right\} E - V = \frac{h^2}{2m_e} \frac{1}{\lambda^2} \left\{ \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - V) \psi \Rightarrow \frac{-h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V\psi = E\psi \quad (4) \right.$$

E = energía total, E_c = energía cinética, V = energía potencial

La ecuación (4) es la ecuación de Schrödinger en un espacio monodimensional que en un espacio tridimensional se convierte en (5), que se suele abreviar como (6) o (7).

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + V\psi = E\psi \quad (5)$$

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi \quad (6) \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (7) \quad \mathcal{H} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V$$

Sentido físico de la función de onda (interpretación de Born). La función de onda ψ no tiene sentido físico directo. Sin embargo, el valor de su cuadrado ψ^2 en un punto representa la *densidad de probabilidad* en dicho punto y el producto $\psi^2 dV$, la *probabilidad* de encontrar el electrón dentro del volumen infinitesimal dV . La probabilidad de encontrarlo en un volumen V es

$$\int_V \psi^2 dV$$

Las condiciones de frontera y los números cuánticos. Una ecuación como la de Schrödinger tiene un número infinito de soluciones, pero todas ellas son funciones *continuas* y *sin puntas*, pues tienen que tener derivadas primera y segunda. Además, el sentido físico de ψ^2 exige que ψ sea *finita* y con *un único valor* en cada uno de sus puntos. También, para que $\psi^2 dV$ dé directamente la probabilidad, es necesario *normalizar* la función (multiplicándola por el valor adecuado) para que se cumpla que:

$$\int_{\text{todo el espacio}} \psi^2 dV = 1$$

Este tipo de limitaciones se llaman *condiciones de frontera* y justifican la cuantización. Por ejemplo, exigen que la amplitud de un onda asociada a una partícula encerrada en un espacio finito sea nula en los extremos. Por ello (figura 1.9), en un espacio de *una* dimensión, cada onda puede caracterizarse mediante *un* número entero. La relación postulada por Bohr entre el número cuántico y el momento angular se deduce de la consideración de un espacio de una dimensión circular (recuadro 1.6). Evidentemente, un electrón que se mueva en un espacio de *tres* dimensiones debe poseer *tres* números cuánticos.

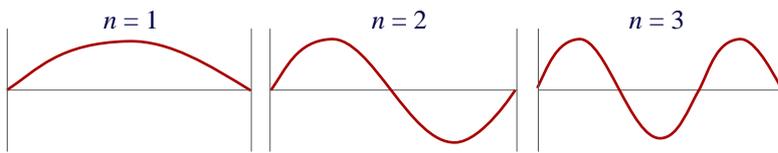
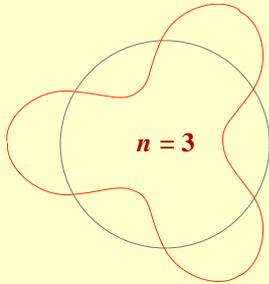


Figura 1.9. En un espacio de una dimensión, las ondas estacionarias estables tienen que tener una amplitud nula en los extremos y se pueden caracterizar mediante un número cuántico.

Recuadro 1.6. El modelo de Bohr y el carácter de onda estacionaria del electrón

Tal como se muestra a continuación, el carácter de onda del electrón justifica la cuantización y el valor del momento angular postulado por Bohr.



Suponiendo un electrón que gira en una órbita circular estacionaria es necesario que la longitud de la circunferencia contenga un número entero de longitudes de onda:

$$2\pi r = n\lambda$$

La longitud de onda y el momento del electrón están relacionados por la ecuación de De Broglie:

$$\lambda = h/(mv)$$

Igualando el valor de la longitud de onda en ambas ecuaciones se obtiene el valor del momento angular postulado por Bohr:

$$2\pi r = nh/(mv) \Rightarrow mvr = nh/2\pi$$

1.5 El átomo de hidrógeno en el modelo mecano-cuántico. Forma de los orbitales atómicos

Coordenadas polares esféricas. En el átomo de hidrógeno, o en cualquier átomo o ion monoeléctrico, el electrón se mueve en un campo *esférico* cuyo valor depende de la distancia r al núcleo. En estos casos, es más conveniente un sistema de coordenadas polares esféricas (figura 1.10) que un sistema cartesiano.

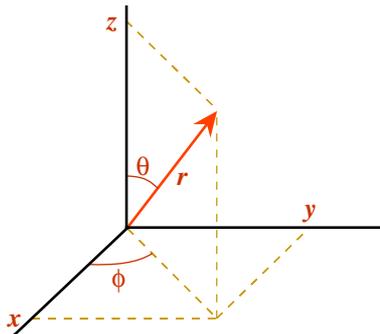


Figura 1.10. Un punto en un espacio tridimensional se define mediante tres coordenadas. Las siguientes ecuaciones relacionan las coordenadas cartesianas (x, y, z) con las coordenadas polares esféricas (r, θ, ϕ):

$$\begin{aligned} z &= r \cos \theta & r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 \\ x &= r \sin \theta \cos \phi & \theta &= \arccos(z/r) \\ y &= r \sin \theta \sin \phi & \phi &= \arctg(y/x) \end{aligned}$$

Orbitales atómicos del hidrógeno. La resolución completa de la ecuación de ondas para un átomo monoeléctrico (recuadro 1.7) introduce *tres* números cuánticos (n, l y m_l) análogos a los descritos en el modelo de Bohr (tabla 1.3). Cada trío de valores n, l y m_l define un estado electrónico del hidrógeno, que es descrito por una función de onda ψ_{n,l,m_l} , tiene una energía bien definida y recibe el nombre de *orbital atómico*. Los números cuánticos de espín (s y m_s) sólo aparecen cuando se modifica la ecuación de Schrödinger para hacerla coherente con la teoría de la relatividad (**Dirac**).

Energía de los orbitales. En el átomo de hidrógeno libre y sin perturbar por campos externos, el valor de la energía obtenido de la ecuación de Schrödinger coincide con el del modelo de Bohr:

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

Energía de los orbitales de un átomo o ion monoeléctrico de carga nuclear Z . En el hidrógeno $Z = 1$.

Los orbitales del mismo número cuántico principal n están **degenerados**: tienen la misma energía

Forma de los orbitales. Las funciones ψ_{n,l,m_l} expresadas en coordenadas polares (r, θ, ϕ), se pueden descomponer en una *parte radial* (función del radio) y otra *angular* (función de los ángulos), simplificando su análisis: $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) A_{l,m_l}(\theta, \phi)$. La parte radial no depende de m_l mientras que la angular no depende de n . Las tablas 1.6 y 1.7 tabulan las funciones R y A , respectivamente. En las figuras 1.11 y 1.12 se estudia la distribución electrónica espacial de algunos orbitales del átomo de hidrógeno.

Orbitales atómicos hidrogenoides. Al escribir las soluciones de la ecuación de ondas, hemos tenido el cuidado de no sustituir Z por su valor para el hidrógeno, que es 1, de forma que dichas soluciones son igualmente válidas para cualquier ion monoeléctrico. Obsérvese que el aumento de la carga nuclear:

- disminuye la energía de los orbitales (ver ecuación),
- modifica la parte radial (tabla 1.6), resultando en una mayor contracción de los orbitales, pero
- no modifica la forma de los orbitales, ya que la parte angular no depende de Z (tabla 1.7).

Tabla 1.6. Funciones radiales $R_{n,l}(r)$ normalizadas para átomos o iones monoeléctricos*

Orbital	n	l	$R_{n,l}$	=	Constante	×	Polinomio	×	Exponencial
1s	1	0	$R_{1,0}$		$2Z^{3/2}$		1		e^{-Zr}
2s	2	0	$R_{2,0}$		$\frac{Z^{3/2}}{2\sqrt{2}}$		$(2 - Zr)$		$e^{-Zr/2}$
2p	2	1	$R_{2,0}$		$\frac{Z^{3/2}}{2\sqrt{6}}$		Zr		$e^{-Zr/2}$
3s	3	0	$R_{3,0}$		$\frac{2Z^{3/2}}{81\sqrt{3}}$		$(27 - Zr + Z^2r^2)$		$e^{-Zr/3}$
3p	3	1	$R_{3,1}$		$\frac{4Z^{3/2}}{81\sqrt{6}}$		$(6Zr - Z^2r^2)$		$e^{-Zr/3}$
3d	3	2	$R_{3,2}$		$\frac{4Z^{3/2}}{81\sqrt{30}}$		Z^2r^2		$e^{-Zr/3}$
4s	4	0	$R_{4,0}$		$\frac{Z^{3/2}}{768}$		$(192 - 144Zr + 24Z^2r^2 - Z^3r^3)$		$e^{-Zr/4}$
4p	4	1	$R_{4,1}$		$\frac{Z^{3/2}}{256\sqrt{15}}$		$(80Zr - 20Z^2r^2 + Z^3r^3)$		$e^{-Zr/4}$
4d	4	2	$R_{4,2}$		$\frac{Z^{3/2}}{768\sqrt{5}}$		$(12Z^2r^2 - Z^3r^3)$		$e^{-Zr/4}$
4f	4	3	$R_{4,3}$		$\frac{Z^{3/2}}{768\sqrt{35}}$		Z^3r^3		$e^{-Zr/4}$
	n	l	$R_{n,l} = \sum_{x=l}^{n-1} 1$		N_x		r^x		$e^{-Zr/n}$

* Las funciones se dan en base al sistema de unidades atómicas (es decir, r en unidades de a_0).

Tabla 1.7. Funciones angulares $A_{l,m,l}$ normalizadas para átomos o iones monoeléctricos

Orbital	$A_{l,m,l}(\theta, \phi)^*$	$A_{l,m,l}(x, y, z)^{**}$
s	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
p_z	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} (z/r)$
p_x	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \phi$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} (x/r)$
p_y	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \phi$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} (y/r)$
d_{z^2}	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} [(2z^2 - x^2 - y^2)/r^2]$
d_{zx}	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta \sin \theta \cos \phi$	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} (zx/r^2)$
d_{zy}	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta \sin \theta \sin \phi$	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} (zy/r^2)$
$d_{x^2 - y^2}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta (2 \cos^2 \phi - 1)$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} [(x^2 - y^2)/r^2]$
d_{xy}	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi$	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} (xy/r^2)$
f_{z^3}	$\frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$	$\frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{\pi}} [(2z^3 - 3x^2z - 3y^2z)/r^3]$
f_{z^2x}	$\frac{\sqrt{42}}{8\sqrt{\pi}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \cos \phi$	$\frac{\sqrt{42}}{8\sqrt{\pi}} [(4z^2x - x^3 - y^2x)/r^3]$
f_{z^2y}	$\frac{\sqrt{42}}{8\sqrt{\pi}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \sin \phi$	$\frac{\sqrt{42}}{8\sqrt{\pi}} [(4z^2y - x^2y - y^3)/r^3]$
$f_{z(x^2 - y^2)}$	$\frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{\pi}} \cos \theta \sin^2 \theta (2 \cos^2 \phi - 1)$	$\frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{\pi}} [z(x^2 - y^2)/r^3]$
f_{zxy}	$\frac{\sqrt{105}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi$	$\frac{\sqrt{105}}{2\sqrt{\pi}} (zxy/r^3)$
f_{x^3}	$\frac{\sqrt{70}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3 \theta (4 \cos^3 \phi - 3 \cos \phi)$	$\frac{\sqrt{70}}{8\sqrt{\pi}} [(x^3 - 3xy^2)/r^3]$
f_{y^3}	$\frac{\sqrt{70}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3 \theta (3 \sin \phi - 4 \sin^3 \phi)$	$\frac{\sqrt{70}}{8\sqrt{\pi}} [(-y^3 + 3x^2y)/r^3]$

* Funciones en el sistema de coordenadas polares esféricas. ** Funciones en el sistema de coordenadas cartesianas.

Parte Angular

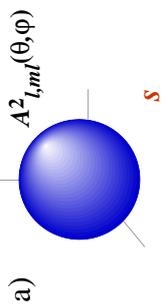
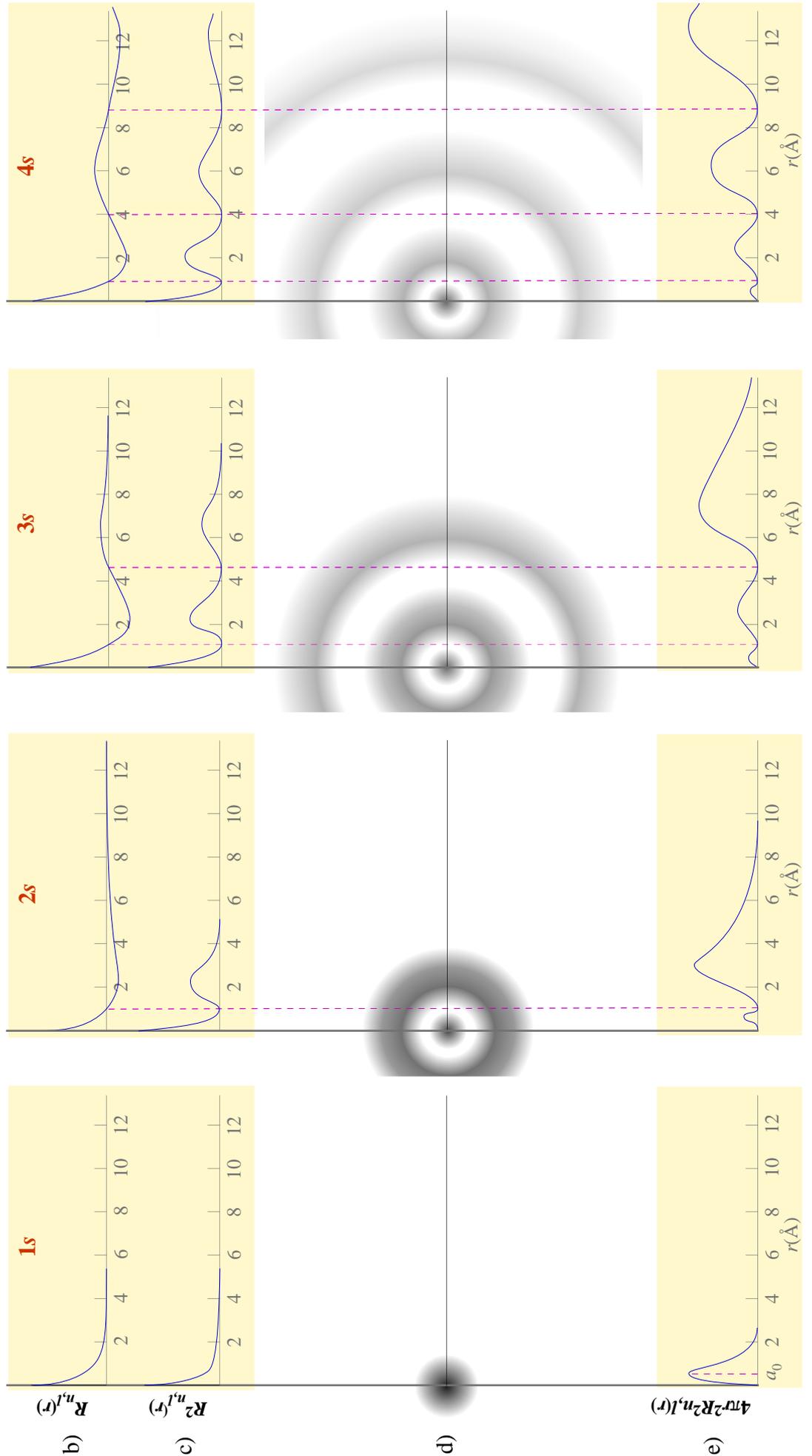
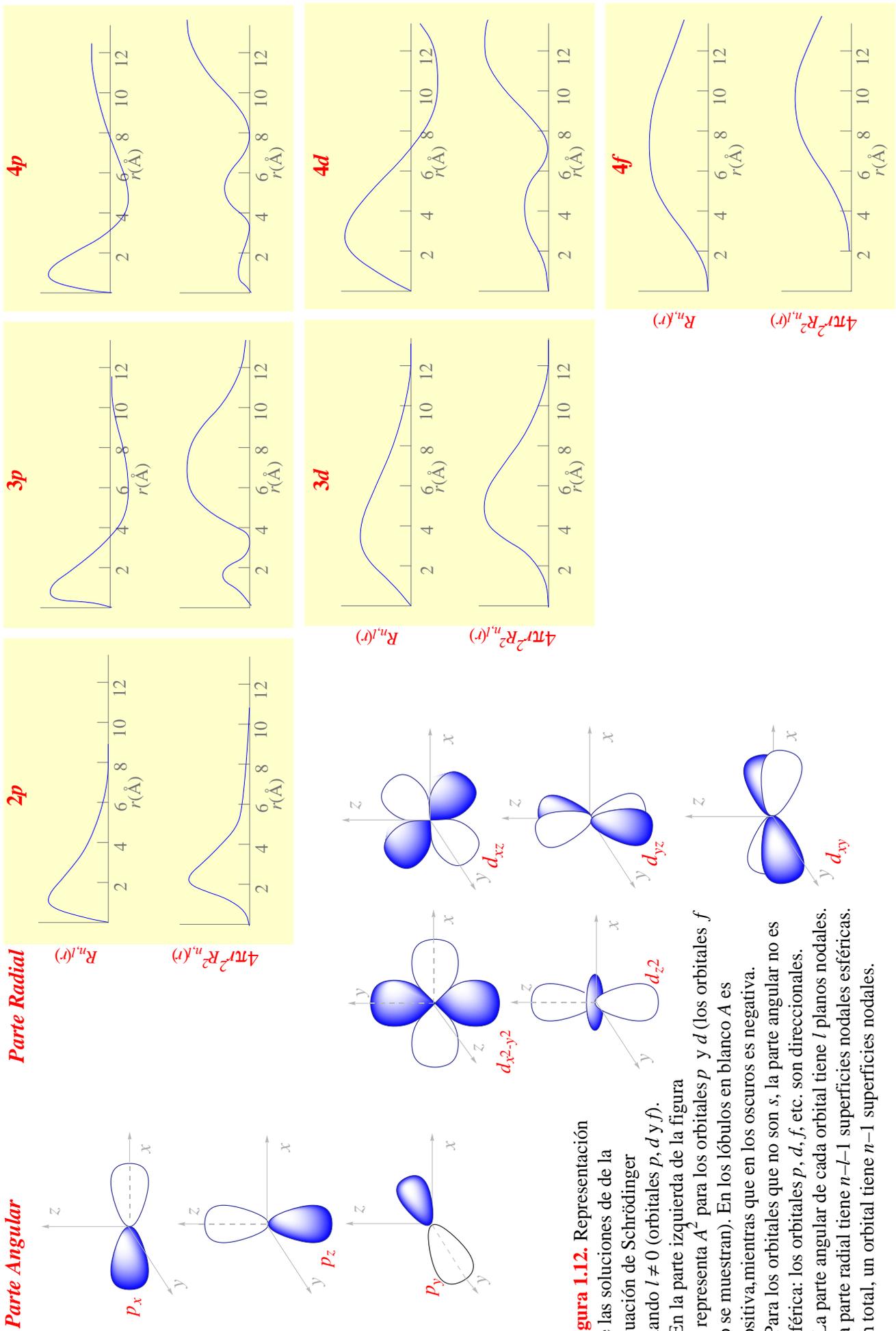


Figura 1.11. Representación de las soluciones de la ecuación de Schrödinger cuando $l = 0$ (orbitales s).

- a) La parte angular de la función de onda y su cuadrado son constantes. Los orbitales s son esféricos, por lo que se dice que no son direccionales.
- b) Gráfica de la parte radial en función de la distancia al núcleo. La función radial tiene $n-1$ nodos (lugares donde se hace cero).
- c) Gráfica de la densidad de probabilidad radial en función de la distancia al núcleo. Para los orbitales s , la densidad de probabilidad es máxima en el núcleo. Además de este máximo absoluto, cada orbital s tiene otros $n-1$ máximos relativos y $n-1$ nodos.
- d) Representación de un corte ecuatorial de la nube de probabilidad electrónica. En el espacio en tridimensional, los nodos de la función radial son superficies nodales esféricas. Un orbital s tiene $n-1$ superficies nodales esféricas.
- e) Gráfica de la densidad radial de probabilidad (proporcional a la probabilidad de encontrar el electrón a una distancia dada del núcleo). Para un electrón en un orbital $1s$, el radio más probable coincide con el radio de Bohr ($a_0 = 0,529 \text{ \AA}$).

Parte Radial





Recuadro 1.7. Resolución parcial de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno

Texto completo en la página Web <http://www.inorg.alcala.es/edejesus/ampliaciones/indice.html>

En un átomo de hidrógeno, o en general en un átomo o ion con un sólo electrón, el electrón se mueve en un campo *esférico y centrado* en el núcleo cuyo potencial es:

$$V = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

donde Z es el número atómico (para el hidrógeno, $Z = 1$) y r es la distancia entre el núcleo y el electrón. La ecuación de Schrödinger para un átomo monoeléctrico queda de la siguiente manera:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla^2 \psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \psi$$

En una ecuación como ésta, que sólo depende de la distancia al centro, las soluciones Ψ expresadas en coordenadas polares se pueden descomponer en un producto de tres funciones más simples, cada una dependiente de una coordenada:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

donde R recibe el nombre de función radial y Θ y Φ se llaman funciones angulares. De esta forma, se simplifica la resolución de la ecuación. Sustituyendo las coordenadas polares por cartesianas, Ψ por $R\Theta\Phi$ y reordenando los términos, la ecuación de Schrödinger queda como:

$$\frac{\text{sen}^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\text{sen} \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen} \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + \frac{r^2 \text{sen} \theta}{h^2} \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = 0$$

En esta expresión, el tercer término depende únicamente de ϕ y a la vez es el único que contiene esta variable, por lo que tiene que ser constante si se quiere que la suma total sea cero para cualquier valor de ϕ . Por conveniencia, a esta constante le llamaremos $-m_l^2$:

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = \text{constante} = -m_l^2$$

Una función que cumple la anterior ecuación es $\Phi = a \text{sen}(m_l \phi)$. Ahora bien, las condiciones impuestas a nuestra función de onda exigen que tenga un único valor en cada punto del espacio. Es decir, el valor de Φ para un ángulo ϕ tiene que ser igual que su valor para un ángulo 360° mayor ($\phi + 2\pi$), lo que sólo es cierto si la constante m_l es un número entero ($0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$, etc):

m_l	$\Phi = a \text{sen}(m_l \phi)$	=	$\Phi = a \text{sen}(m_l (\phi + 2\pi))$
0	$a \text{sen}(0)$	=	$a \text{sen}(0)$
+1	$a \text{sen}(\phi)$	=	$a \text{sen}(\phi + 2\pi)$
+2	$a \text{sen}(2\phi)$	=	$a \text{sen}(2\phi + 4\pi)$
+1/2	$a \text{sen}(\phi/2)$	≠	$a \text{sen}(\phi/2 + \pi)$

Tal como previmos en un espacio de tridimensional, la resolución completa de la ecuación de Schrödinger origina un total de tres números cuánticos (n, l, m_l). Acabamos de ver que la solución $\Phi = a \text{sen}(m_l \phi)$ depende de m_l . Para el resto,

Hay una solución de R por cada par de valores de n y l : $R_{n,l}(r)$

Hay una solución de Θ por cada par de valores de l y $|m_l|$: $\Theta_{l,|m_l|}(\theta)$

Hay una solución de Φ por cada valor de m_l : $\Phi_{m_l}(\phi)$

Hay una solución completa de Ψ por cada trío de valores de n, l y m_l : $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,|m_l|}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi)$

En el texto se consideran las dos funciones angulares conjuntamente:

Hay una solución de A por cada par de valores de l y m_l : $A_{l,m_l}(\theta, \phi) = \Theta_{l,|m_l|}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi)$

Estos orbitales, de la igual forma pero de distinta energía y tamaño que los del hidrógeno, reciben el nombre genérico de *orbitales atómicos hidrogenoides*.

Difusión y penetración de orbitales. La difusión de un orbital (figura 1.13a) es importante a la hora de discutir el enlace químico (tema 3) mientras que la penetración (figura 1.13b) permite comprender cómo varían las energías de los orbitales en los átomos polieletrónicos (ver 1.7).

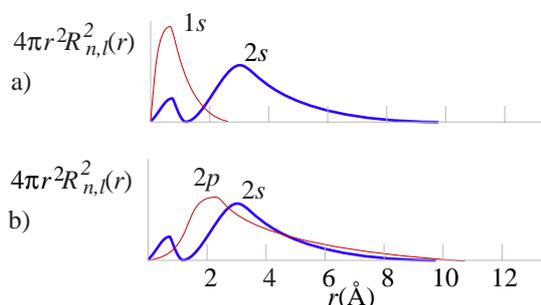


Figura 1.13. a) El orbital $2s$ es más difuso que el $1s$, su densidad electrónica está más extendida. La difusión de los orbitales aumenta con su número cuántico principal.

b) El orbital $2s$ tiene una mayor concentración electrónica en zonas muy cercanas al núcleo que el $2p$, por lo que se dice que el orbital $2s$ es más penetrante que el $2p$. El orden de penetración para orbitales del mismo n es $s > p > d > f$. Lógicamente, los orbitales de menor n son más penetrantes.

Momentos angulares. Los números cuánticos l y s definen el valor de los momentos angulares de orbital y de espín que, dentro de un modelo clásico (no mecano-cuántico), se asocian respectivamente al giro del electrón en torno al núcleo y en torno de su propio eje (Figura 1.14).

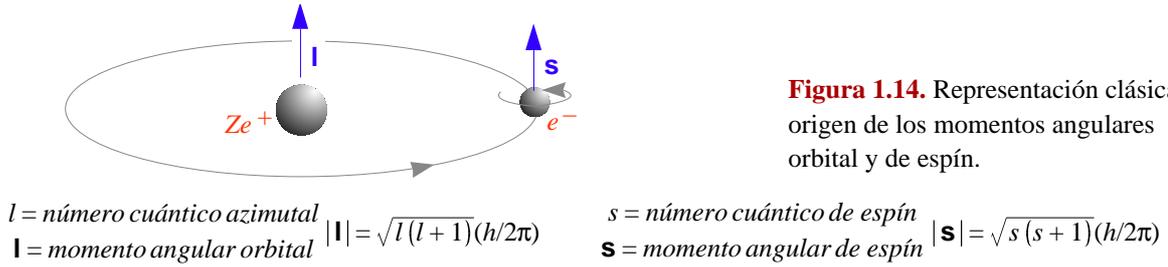


Figura 1.14. Representación clásica del origen de los momentos angulares orbital y de espín.

Según la mecánica clásica, el momento angular podría orientarse de cualquier forma con respecto a una dirección dada. La mecánica cuántica predice que para los momentos angulares de orbital y de espín solo son posibles las orientaciones definidas por los números cuánticos m_l y m_s (figura 1.15).

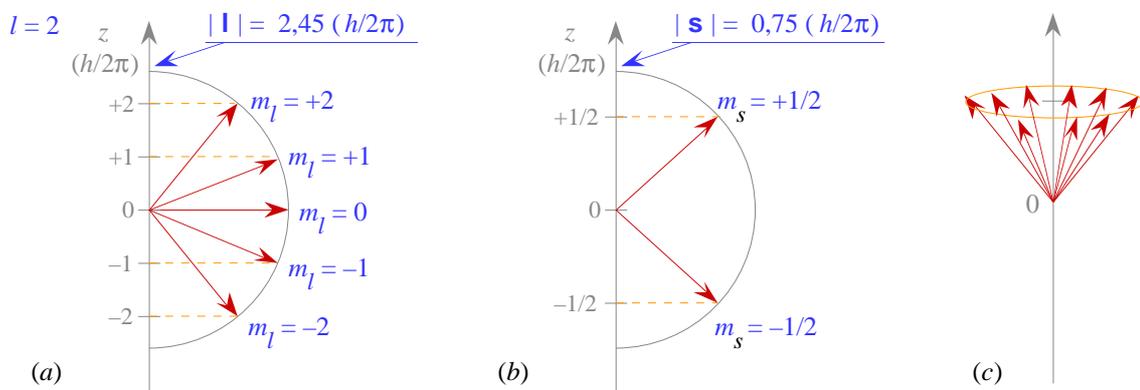


Figura 1.15. Los números cuánticos magnéticos de orbital y de espín m_l y m_s definen el módulo de la componente del momento angular de orbital y de espín, respectivamente, en el eje de referencia (eje z). La relación entre el módulo del vector componente y el número cuántico es:

$m_l = \text{número cuántico magnético orbital}$ $|\mathbf{m}_l| = m_l (h/2\pi)$ $m_s = \text{número cuántico magnético de espín}$ $|\mathbf{m}_s| = m_s (h/2\pi)$
 $\mathbf{m}_l = \text{proyección del momento angular orbital en el eje de referencia}$ $\mathbf{m}_s = \text{proyección del momento angular de espín en el eje de referencia}$

- (a) Orientaciones posibles para el momento angular orbital de un electrón en un orbital de $l = 2$.
- (b) Orientaciones posibles para el momento angular de espín de un electrón.
- (c) La orientación así definida no es única sino en realidad un cono de orientaciones.

Acoplamiento espín-órbita en el hidrógeno. Señalamos anteriormente que la observación de dobletes (líneas desdobladas en dos) en el espectro del hidrógeno fue uno de los motivos de la introducción del espín (Ver **Otros números cuánticos**, 1.3). Veamos cómo el espín justifica esta observación. El momento angular orbital y el de espín de una partícula cargada como el electrón generan sendos momentos magnéticos. Las interacciones magnéticas entre ambos momentos, no consideradas anteriormente, también contribuyen a la energía total, aunque en menor medida que las electrostáticas. Debido al espín, un electrón en un orbital de $l \neq 0$ tiene dos posibilidades ligeramente distintas en energía según la interacción entre el momento de espín y el orbital o *acoplamiento espín-órbita* sea en paralelo o antiparalelo (figura 1.16). Ello justifica que las líneas del espectro del hidrógeno debidas a transiciones hacia o desde orbitales de $l \neq 0$ sean en realidad dobletes.

El momento angular total $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ determina la orientación relativa espín-órbita del electrón y su energía. Este momento angular se caracteriza mediante el número cuántico j . Los valores posibles para j nos dicen el número de niveles de energía del electrón en el orbital. Obsérvese (tabla 1.8) que los valores posibles para j son $l + s, \dots, |l - s|$. La orientación del vector \mathbf{j} está también cuantizada: puede tener $2j + 1$

orientaciones respecto de una dirección dada que son definidas mediante el número m_j que puede tomar los valores $+j, \dots, -j$.

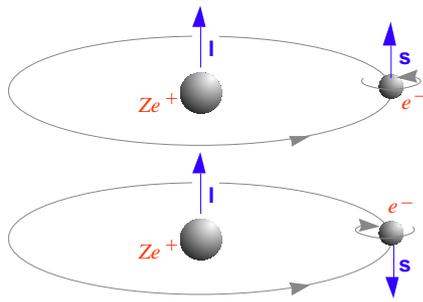


Figura 1.16. Un electrón del hidrógeno no situado en un orbital s tiene un momento angular orbital distinto de cero, pudiendo ser éste paralelo o antiparalelo al espín. En la figura se muestra un modelo clásico de las dos interacciones que, como los momentos angulares tienen asociado un momento magnético, difieren en energía.

La diferencia de energía entre ambas situaciones no se refleja en las soluciones de la ecuación de Schrödinger del recuadro 1.7, porque no incluyó el término de potencial magnético:

$$V = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 c^2 m^2 r^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$$

Tabla 1.8. Niveles de energía de un electrón en un orbital del hidrógeno, considerando la interacción espín-órbita

Orbital	l	s	$j = l + s, \dots, l - s $	Nº de niveles de energía	Nº de orientaciones ($2j + 1$)
s	0	$1/2$	$1/2$	1	2
p	1	$1/2$	$3/2, 1/2$	2	$4 + 2 = 6$
d	2	$1/2$	$5/2, 3/2$	2	$6 + 4 = 10$
f	3	$1/2$	$7/2, 5/2$	2	$8 + 6 = 14$

1.6 Los átomos polielectrónicos

La ecuación de Schrödinger es irresoluble de forma exacta para átomos de más de un electrón, y no es por su complejidad, pues lo son siempre las ecuaciones, por sencillas que sean, de cualquier sistema físico de más de dos partículas interactuando entre sí, por ejemplo, Sol-Tierra-Luna. Situando el Sol en el centro de coordenadas, la irresolubilidad es debida a que no es posible separar las coordenadas que definen la trayectoria de la Tierra de aquéllas que definen la de la Luna, pues ambas se afectan mutuamente. En otras palabras, no se puede conocer la trayectoria de la Tierra sin conocer previamente la de la Luna y viceversa. Una forma de obtener una solución, aunque aproximada, es despreciar alguna interacción. Así se puede obtener una trayectoria aproximada de la Tierra alrededor del Sol despreciando la influencia de la Luna, y la de la Luna alrededor de la Tierra despreciando la del Sol. Obsérvese que se ha transformado un problema irresoluble de tres partículas (Sol-Tierra-Luna) en dos problemas resolubles, pero aproximados, de dos partículas (Sol-Tierra y Tierra-Luna).

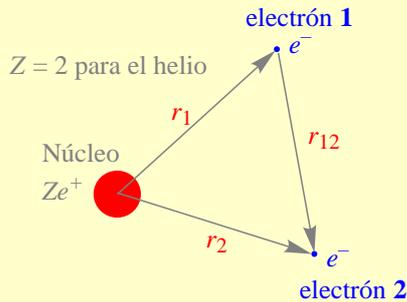
La aproximación orbital. En un átomo polielectrónico, el segundo electrón y siguientes introducen la repulsión entre electrones, ausente en el átomo de hidrógeno. La *aproximación orbital* es un método de resolución que consiste en despreciar las repulsiones interelectrónicas (recuadro 1.8), con lo que los electrones se independendizan unos de otros, comportándose cada uno de ellos tal como lo haría en un sistema monoeléctrico de carga nuclear Z . Por esta vía, el problema irresoluble de un átomo con n electrones se convierte en n problemas resolubles de 1 sólo electrón, cuyas soluciones conocemos ya, son los *orbitales atómicos hidrogenoides*. El resultado es que el estado de un átomo polielectrónico se aproxima mediante la superposición de estados individuales de los electrones u orbitales atómicos, y la energía total mediante la suma de las energías de cada uno de dichos estados monoeléctricos.

El nombre de aproximación orbital procede, por tanto, de que introduce en los átomos polielectrónicos la idea de orbital como estado de un electrón en el átomo. Ahora bien, un orbital atómico del hidrógeno es una solución *exacta* de la ecuación de ondas que representa uno de los estados de energía en que puede estar el átomo debido a su único electrón. Un orbital en un átomo polielectrónico representa el estado de energía de uno de sus electrones, y es el resultado de una *aproximación*, que desprecia las repulsiones interelectrónicas y permite hablar, en términos de electrones independientes.

Recuadro 1.8. La ecuación de Schrödinger en átomos polieletrónicos.

Texto completo en la página Web <http://www.inorg.alcala.es/edejesus/ampliaciones/indice.html>

La ecuación de Schrödinger para el helio, el ejemplo más simple de átomo polieletrónico, tiene la forma:



Potencial electrostático (V)

Atracción de 2 por el núcleo

Atracción de 1 por el núcleo Repulsión entre 1 y 2

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} (\nabla_1^2 \Psi + \nabla_2^2 \Psi) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \Psi + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \Psi = E \Psi \quad (1)$$

donde Ψ = función de onda para el átomo de helio
 E = energía total del sistema

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}; \quad \nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$$

Los cuatro primeros términos de la ecuación contienen o bien únicamente las coordenadas de 1 o bien únicamente las coordenadas de 2. En cambio, el último término, que representa la repulsión interelectrónica, incluye la distancia r_{12} que depende de las coordenadas de ambos electrones. Este último término impide separar la ecuación en términos dependientes de las coordenadas de 1 y en términos dependientes de 2, y, de esa forma, resolver *analíticamente* la ecuación.

La aproximación orbital. La ecuación (1) se puede resolver si se elimina el término de las repulsiones interelectrónicas.

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} (\nabla_1^2 \Psi + \nabla_2^2 \Psi) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \Psi = E \Psi \quad (2)$$

La ecuación aproximada (2) es resoluble exactamente y sus soluciones son soluciones aproximadas de la ecuación exacta (1). Al despreciar la interacción interelectrónica, un electrón cualquiera ve únicamente al núcleo y no al resto de electrones. Lógicamente, los electrones son independientes entre sí y cada uno de ellos puede estar en los mismos estados que en un átomo monoeléctrico de la misma carga nuclear. El estado del átomo será la superposición de los estados individuales de sus electrones. Expresado matemáticamente, lo anterior significa que esperamos que la función

$$\Psi = \psi_1 \times \psi_2$$

sea solución de la ecuación (2) si ψ_1 y ψ_2 son las soluciones de las ecuaciones monoeléctricas:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_1^2 \psi_1 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \psi_1 = \epsilon_1 \psi_1 \quad (\text{ecuación de Schrödinger para un ion de helio compuesto por el núcleo y el electrón 1})$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_2^2 \psi_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \psi_2 = \epsilon_2 \psi_2 \quad (\text{ecuación de Schrödinger para un ion de helio compuesto por el núcleo y el electrón 2})$$

cuya forma conocemos bien pues son los *orbitales atómicos hidrogenoides*.

Demostración:

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} (\nabla_1^2 \Psi + \nabla_2^2 \Psi) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \Psi = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} (\nabla_1^2 (\psi_1 \psi_2) + \nabla_2^2 (\psi_1 \psi_2)) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \psi_1 \psi_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \psi_1 \psi_2 = \\ &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} (\psi_2 \nabla_1^2 \psi_1 + \psi_1 \nabla_2^2 \psi_2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \psi_1 \psi_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \psi_1 \psi_2 = \\ &= \psi_2 \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_1^2 \psi_1 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \psi_1 \right) + \psi_1 \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_2^2 \psi_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \psi_2 \right) = \psi_2 \epsilon_1 \psi_1 + \psi_1 \epsilon_2 \psi_2 = (\epsilon_1 + \epsilon_2) \psi_1 \psi_2 = E \Psi \end{aligned}$$

Obsérvese que además, y lógicamente, la energía total del sistema es igual a la suma de las energías de los electrones individuales:

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2$$

Configuración electrónica. Una *configuración electrónica* es la distribución de los electrones en los orbitales. Una configuración con 4 electrones, dos en orbitales 1s y dos en orbitales 2s se simboliza 1s² 2s². El estado de mínima energía de un sistema cuántico se llama estado *fundamental*, y el resto, estados *excitados*. La *configuración electrónica fundamental* de un átomo es la del estado de mínima energía.

El principio de Aufbau o de construcción. Del modelo de la aproximación orbital se infiere de forma lógica el llamado *principio de Aufbau* según el cual “la configuración electrónica fundamental se obtiene llenando los orbitales por orden creciente de energía.”

El principio de exclusión de Pauli. La configuración fundamental de un átomo de, por ejemplo, 6 electrones no es 1s⁶. Los datos experimentales indican que sólo puede haber un máximo de dos

electrones en cada orbital, cada uno con un espín distinto, o, en otras palabras, “una configuración no puede contener dos electrones con idénticos valores en todos sus números cuánticos.” Ésta es una formulación particular del principio de exclusión de Pauli, un principio fundamental de la mecánica cuántica.

Carga nuclear efectiva. ¿Podemos mejorar la descripción electrónica del átomo sin perder la simplicidad de la construcción orbitalaria? La construcción orbitalaria se introdujo más arriba como el resultado de despreciar las interacciones interelectrónicas y suponer que cada electrón siente únicamente el *campo esférico y centrado en el núcleo* creado por la carga nuclear Z . Ahora bien, se puede mejorar el modelo sustituyendo la carga nuclear Z por una *carga nuclear efectiva* Z^* que considera no sólo la atracción nuclear sino también la repulsión del resto de electrones (figura 1.17). Tal como se explica en la figura, las repulsiones se introducen sólo parcialmente pues debe suponerse que cada electrón ve al resto como una nube *media en el tiempo y esférica* con el objeto de mantener la construcción orbitalaria.

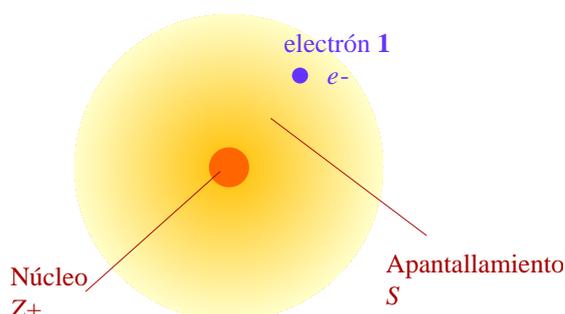


Figura 1.17. El campo eléctrico que siente **1** es esférico siempre que “vea” al resto de electrones como una nube *media en el tiempo, esférica y centrada en el núcleo*. El electrón **1** siente la atracción de la carga nuclear Z . La porción de nube situada más cerca del núcleo que el electrón **1**, produce sobre él un efecto neto de repulsión hacia afuera, que podemos equiparar al que produciría una carga negativa S (*apantallamiento*) colocada en el núcleo. El efecto neto sobre **1** es el mismo que si fuera el único electrón de un átomo de carga nuclear $Z^* = Z - S$. A Z^* se le llama *carga nuclear efectiva*.

Recordemos que la carga nuclear Z afecta al tamaño y energía de un orbital pero no a su forma. Tendremos que tener en cuenta que se obtiene una mejor estimación del tamaño y energía de un orbital si se utiliza su carga nuclear efectiva Z^* en lugar de la carga nuclear real Z (obsérvese que Z^* no es un parámetro del átomo sino que toma un valor distinto para cada orbital). En el recuadro 1.9 se describe un método cuantitativo que usa el modelo de la carga nuclear efectiva.

Valores de la carga nuclear efectiva. Los valores de carga nuclear efectiva calculados por el método SCF de Hartree–Fock permiten prever algunas propiedades de los átomos (tabla 1.9).

Reglas de Slater. Slater construyó una serie de reglas para determinar los valores de apantallamiento (S)

Recuadro 1.9. Reintroducción parcial de repulsiones interelectrónicas: Método SCF de Hartree–Fock

Un cálculo más exacto la energía electrónica de un átomo exige considerar de alguna manera las repulsiones interelectrónicas. La idea de carga nuclear efectiva se usa cuantitativamente en el método del campo autoconsistente de Hartree–Fock (*Self-Consistent Field* – SCF). Además del potencial atractivo creado por el núcleo, se considera un potencial repulsivo *promedio* que afecta a cada electrón debido a la existencia de otros electrones. Este planteamiento permite considerar en parte las repulsiones interelectrónicas manteniendo la construcción orbital.

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_1^2 \psi_1 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \psi_1 + V_R(r_1) \psi_1 = \epsilon_1 \psi_1 \quad V_R = \text{potencial promedio que causan el electrón 2 y siguientes}$$

La idea de carga nuclear efectiva considera un potencial V_R *esférico* proporcional a S_1/r , donde el apantallamiento S_1 representa las repulsiones promedio que el electrón **2** y siguientes producen sobre el electrón **1**:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_1^2 \psi_1 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \psi_1 + \frac{S_1 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \psi_1 = \epsilon_1 \psi_1 \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_1^2 \psi_1 - \frac{Z_1^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \psi_1 = \epsilon_1 \psi_1$$

donde $Z_1^* = Z - S_1$. Las soluciones ψ_1 de esta ecuación son orbitales hidrogenoides en cuyas funciones la carga nuclear efectiva Z_1^* sustituye a la carga nuclear Z . Para un átomo de 2 electrones, el método SCF consta de los siguientes pasos:

- 1 Se calcula el campo *medio y esférico* generado por la distribución de carga $(\varphi_2)^2$ del electrón **2**. A partir de esta distribución, se calcula Z_1^* para el electrón **1** obteniéndose una φ_1 mejorada.
- 2 Se actúa de la misma forma para calcular una φ_2 mejorada para el electrón **2**.
- 3 Como tenemos una nueva distribución electrónica para **2**, es necesario recalcular una nueva Z_1^* para el electrón **1**.
- 4 Como tenemos una nueva distribución electrónica para **1**, es necesario recalcular una nueva Z_2^* para el electrón **2**.
- 5 Se continúa el cálculo hasta determinar Z^* de cada electrón con la exactitud deseada.

Tabla 1.9. Cargas Nucleares Efectivas de los elementos del 1 al 36

Elemento	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
H	1,000							
He	1,688							
Li	2,691	1,279						
Be	3,685	1,912						
B	4,680	2,576	2,421					
C	5,673	3,217	3,136					
N	6,665	3,847	3,834					
O	7,658	4,492	4,453					
F	8,650	5,128	5,100					
Ne	9,642	5,758	5,758					
Na	10,626	6,571	6,802	2,507				
Mg	11,619	7,392	7,826	3,308				
Al	12,591	8,214	8,963	4,117	4,066			
Si	13,575	9,020	9,945	4,903	4,285			
P	14,558	9,825	10,961	5,642	4,886			
S	15,541	10,629	11,977	6,367	5,482			
Cl	16,524	11,430	12,993	7,068	6,116			
Ar	17,508	12,230	14,008	7,757	6,764			
K	18,490	13,006	15,027	8,680	7,726	3,495		
Ca	19,473	13,776	16,041	9,602	8,658	4,398		
Sc	20,457	14,574	17,055	10,340	9,406	4,632	7,120	
Ti	21,441	15,377	18,065	11,033	10,104	4,817	8,141	
V	22,426	16,181	19,073	11,709	10,785	4,981	8,983	
Cr	23,414	16,984	20,075	12,368	11,466	5,133	9,757	
Mn	24,396	17,794	21,084	13,018	12,109	5,283	10,528	
Fe	25,381	18,599	22,089	13,676	12,778	5,434	11,180	
Co	26,367	19,405	23,092	14,322	13,435	5,576	11,855	
Ni	27,353	20,213	24,095	14,961	14,085	5,711	12,530	
Cu	28,339	21,020	25,097	15,594	14,731	5,858	13,201	
Zn	29,325	21,828	26,098	16,219	15,369	5,965	13,878	
Ga	30,309	22,599	27,091	16,996	16,204	7,067	15,093	6,222
Ge	31,294	23,365	28,082	17,760	17,014	8,044	16,251	6,780
As	32,278	24,127	29,074	18,596	17,850	8,944	17,378	7,449
Se	33,262	24,888	30,065	19,403	18,705	9,758	18,477	8,287
Br	34,247	25,643	31,056	20,218	19,571	10,553	19,559	9,028
Kr	35,232	26,398	32,047	21,033	20,434	11,316	20,626	9,769

que permiten calcular cargas nucleares efectivas ($Z^* = Z - S$) que se corresponden aceptablemente con las obtenidas mediante cálculos SCF. Estas reglas, apropiadas para electrones hasta el subnivel 3d, son:

- 1 Se dividen los electrones en el átomo en los siguientes grupos: (1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)
- 2 La constante de apantallamiento S para un orbital asociado con alguno de los anteriores grupos es la suma de las siguientes contribuciones:
 - (a) nada de cualquier grupo a la derecha del grupo considerado
 - (b) 0,35 de cada electrón en el grupo (0,30 si es un grupo 1s)
 - (c) Para un orbital s o p , 0,85 por cada electrón en el nivel $n-1$, 1,00 para cada electrón más interno.

Para un orbital d , 1,00 para todos los electrones más internos.

Si bien los valores de cargas nucleares efectivas (Z^*) obtenidos por las reglas de Slater son menos exactos que los recogidos en la tabla 1.9, estas reglas resumen la forma en que se apantallan entre sí los electrones situados en distintos orbitales: los electrones en orbitales más penetrantes apantallan bien a los electrones en orbitales menos penetrantes. Así, los electrones en orbitales 1s, 2s, 2p, 3s y 3p contribuyen en 1,00 al apantallamiento de los electrones en orbitales 3d. En cambio la contribución al apantallamiento de un electrón 3p es nula por parte de un electrón en un orbital 3d, 0,35 por uno 3s y 0,85 por uno 2s o 2p, de acuerdo con el orden de penetración de los orbitales: $3s > 3p > 3d$. Obsérvese, sin embargo, que en estas reglas simplificadas, un orbital 3p es igualmente apantallado por uno 3s que viceversa. Clementi y Raimondi han publicado una lista más refinada de reglas.

Recuadro 1.10. Ejemplo de cálculo de carga nuclear efectiva

En el átomo de potasio, cuyo número atómico es 19, la distribución de 18 de sus 19 electrones es la siguiente: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Calcula la carga nuclear efectiva sobre el electrón restante si se coloca en un orbital (a) $3d$, (b) $4s$.

Solución: Agrupando los electrones de la forma indicada en la regla 1, queda $(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8$.

En el caso (a), $S = 8 \times 1,00 + 8 \times 1,00 + 2 \times 1,00 = 18$, por lo que $Z^* = Z - S = 19 - 18 = 1,00$.

En el caso (b), $S = 8 \times 0,85 + 8 \times 1,00 + 2 \times 1,00 = 16,8$, por lo que $Z^* = Z - S = 19 - 16,8 = 2,20$.

¡El electrón será más fuertemente atraído por el núcleo si se coloca en el orbital $4s$ que si lo hace en el $3d$!

Conclusión. La aproximación orbital es una manera imperfecta pero útil de describir la estructura atómica y de entender, predecir y calcular resultados experimentales. Hay maneras más precisas pero normalmente más difíciles de interpretar. Pero siempre hay que estar atento a la posibilidad de que existan diferencias significativas entre el sistema real y el modelo matemático para este sistema. En la tabla 1.10 y en la figura 1.18 se comparan resultados experimentales con calculados por diversos métodos.

Tabla 1.10. Energías calculadas para el helio en su estado fundamental a partir de funciones de onda aproximadas

Tipo de función de onda	Energía (en eV)
1 Producto de orbitales del He^+ (aprox. orbital)	-74,83
2 Producto de orbitales con Z^* fijada por el método SCF	-77,48
3 Producto de funciones más apropiado	-77,870917
4 Función no orbitalaria de Pekeris (combinación lineal de 1078 términos)	-79,00946912
Valor experimental ($I_1 + I_2$)	-79,014

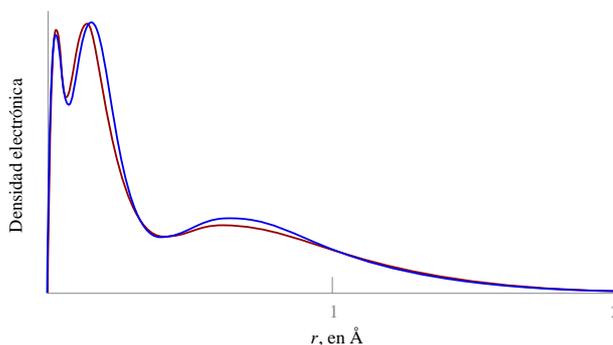


Figura 1.18. Densidad electrónica en función del radio para el argón. La línea a trazos es el resultado de un cálculo SCF de Hartree-Fock. La línea continua es el resultado de los datos de difracción electrónica.

1.7 Configuraciones electrónicas de los átomos polieletrónicos en su estado fundamental

Orden de llenado de orbitales. Para cada tipo de orbital y como consecuencia de su diferente penetración, la carga nuclear efectiva que sobre él ejerce el núcleo y su energía varían de forma distinta al aumentar el número atómico (figura 1.19). A veces, se altera el orden relativo de sus energías y, por tanto, el de su llenado. Generalmente, pero no siempre, los orbitales se llenan en el orden

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p \dots$$

Regla de Hund (primera versión). “Para una configuración dada, el estado más estable es aquél con el máximo número de electrones desapareados”

Configuraciones electrónicas. Las reglas anteriores predicen correctamente las configuraciones electrónicas experimentales de los átomos polieletrónicos en su estado fundamental (tabla 1.10), salvo las excepciones entre los metales de transición detalladas a continuación:

- Muchos casos se pueden justificar por la pequeña diferencia de energía entre los orbitales $(n-1)d$ y ns :

Nb [Kr]4d ⁴ 5s ¹	Ru [Kr]4d ⁷ 5s ¹	Rh [Kr]4d ⁸ 5s ¹	Pt [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
--	--	--	---
- El trasvase de electrones del orbital ns al $(n-1)d$ puede verse favorecido por la estabilidad de las configuraciones esféricas (estados con todos los subniveles completos, completos a mitad o vacíos):

Cr [Ar]3d ⁵ 4s ¹	Cu [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	Mo [Kr]4d ⁵ 5s ¹	Pd [Kr]4d ¹⁰
Ag [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	Au [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹		
- Razonamientos similares se pueden hacer en lantánidos y actínidos para excepciones análogas con

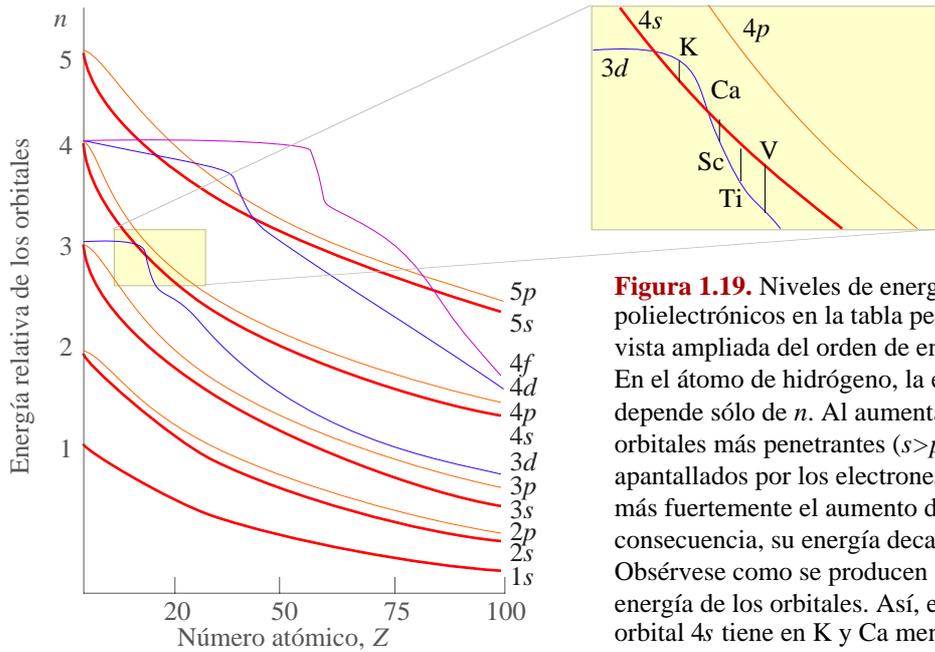


Figura 1.19. Niveles de energía de los átomos polielectrónicos en la tabla periódica. Se muestra una vista ampliada del orden de energías alrededor de $Z=20$. En el átomo de hidrógeno, la energía de los orbitales depende sólo de n . Al aumentar el número atómico, los orbitales más penetrantes ($s > p > d > f$) son menos apantallados por los electrones más internos y sienten más fuertemente el aumento de la carga nuclear. En consecuencia, su energía decae más rápidamente. Obsérvese como se producen alteraciones en el orden de energía de los orbitales. Así, en la zona expandida, el orbital $4s$ tiene en K y Ca menos energía que el $3d$.

Tabla 1.11. Configuraciones electrónicas de los átomos en el estado fundamental*

Z	Sím.	Configuración	Z	Sím.	Configuración	Z	Sím.	Configuración
1	H	$1s^1$	35	Br	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$	69	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$
2	He	$1s^2$	36	Kr	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$	70	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$
3	Li	$[\text{He}]2s^1$	37	Rb	$[\text{Kr}]5s^1$	71	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$
4	Be	$[\text{He}]2s^2$	38	Sr	$[\text{Kr}]5s^2$	72	Hf	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^26s^2$
5	B	$[\text{He}]2s^22p^1$	39	Y	$[\text{Kr}]4d^15s^2$	73	Ta	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^36s^2$
6	C	$[\text{He}]2s^22p^2$	40	Zr	$[\text{Kr}]4d^25s^2$	74	W	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^46s^2$
7	N	$[\text{He}]2s^22p^3$	41	Nb	$[\text{Kr}]4d^45s^1$	75	Re	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^56s^2$
8	O	$[\text{He}]2s^22p^4$	42	Mo	$[\text{Kr}]4d^55s^1$	76	Os	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^66s^2$
9	F	$[\text{He}]2s^22p^5$	43	Tc	$[\text{Kr}]4d^55s^2$	77	Ir	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^76s^2$
10	Ne	$[\text{He}]2s^22p^6$	44	Ru	$[\text{Kr}]4d^75s^1$	78	Pt	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$
11	Na	$[\text{Ne}]3s^1$	45	Rh	$[\text{Kr}]4d^85s^1$	79	Au	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$
12	Mg	$[\text{Ne}]3s^2$	46	Pd	$[\text{Kr}]4d^{10}$	80	Hg	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$
13	Al	$[\text{Ne}]3s^23p^1$	47	Ag	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$	81	Tl	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
14	Si	$[\text{Ne}]3s^23p^2$	48	Cd	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$	82	Pb	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
15	P	$[\text{Ne}]3s^23p^3$	49	In	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$	83	Bi	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
16	S	$[\text{Ne}]3s^23p^4$	50	Sn	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$	84	Po	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
17	Cl	$[\text{Ne}]3s^23p^5$	51	Sb	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$	85	At	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
18	Ar	$[\text{Ne}]3s^23p^6$	52	Te	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$	86	Rn	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
19	K	$[\text{Ar}]4s^1$	53	I	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$	87	Fr	$[\text{Rn}]7s^1$
20	Ca	$[\text{Ar}]4s^2$	54	Xe	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$	88	Ra	$[\text{Rn}]7s^2$
21	Sc	$[\text{Ar}]3d^14s^2$	55	Cs	$[\text{Xe}]6s^1$	89	Ac	$[\text{Rn}]6d^17s^2$
22	Ti	$[\text{Ar}]3d^24s^2$	56	Ba	$[\text{Xe}]6s^2$	90	Th	$[\text{Rn}]6d^27s^2$
23	V	$[\text{Ar}]3d^34s^2$	57	La	$[\text{Xe}]5d^16s^2$	91	Pa	$[\text{Rn}]5f^26d^17s^2$
24	Cr	$[\text{Ar}]3d^54s^1$	58	Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	92	U	$[\text{Rn}]5f^36d^17s^2$
25	Mn	$[\text{Ar}]3d^54s^2$	59	Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	93	Np	$[\text{Rn}]5f^46d^17s^2$
26	Fe	$[\text{Ar}]3d^64s^2$	60	Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	94	Pu	$[\text{Rn}]5f^67s^2$
27	Co	$[\text{Ar}]3d^74s^2$	61	Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	95	Am	$[\text{Rn}]5f^77s^2$
28	Ni	$[\text{Ar}]3d^84s^2$	62	Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	96	Cm	$[\text{Rn}]5f^76d^17s^2$
29	Cu	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$	63	Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	97	Bk	$[\text{Rn}]5f^97s^2$
30	Zn	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$	64	Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	98	Cf	$[\text{Rn}]5f^{10}7s^2$
31	Ga	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$	65	Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	99	Es	$[\text{Rn}]5f^{11}7s^2$
32	Ge	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$	66	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	100	Fm	$[\text{Rn}]5f^{12}7s^2$
33	As	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$	67	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	101	Md	$[\text{Rn}]5f^{13}7s^2$
34	Se	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$	68	Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	102	No	$[\text{Rn}]5f^{14}7s^2$

* Estas configuraciones han sido obtenidas experimentalmente para los átomos en fase gaseosa.

orbitales $(n-2)f$ y $(n-1)d$.

La [Xe]5d¹6s²

Ce [Xe]4f¹5d¹6s²

Gd [Xe]4f⁷5d¹6s²

Ac [Rn]6d¹7s²

Th [Rn]6d²7s²

Pa [Rn]5f²6d¹7s²

U [Rn]5f³6d¹7s²

Np [Rn]5f⁴6d¹7s²

Cm [Rn]5f⁷6d¹7s²

- Al formar cationes, los electrones se sacan primero de los orbitales np , luego ns y finalmente $(n-1)d$.

Mn [Ar]3d⁵4s²

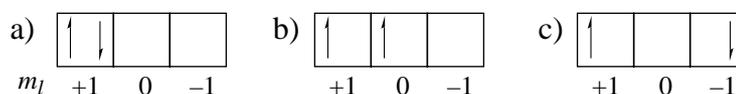
Mn²⁺ [Ar]3d⁵

Ga [Ar]3d¹⁰4s²4p¹

Ga³⁺ [Ar]3d¹⁰

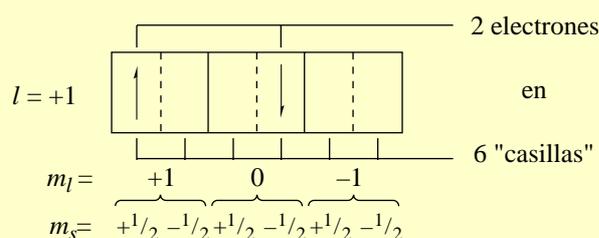
1.8 Estados atómicos de energía. Términos de Russell–Saunders

Al mencionar la regla de Hund hemos señalado que los electrones de una configuración pueden a veces disponerse de varias formas en los orbitales de la misma subcapa. Por ejemplo, los dos electrones de una configuración p^2 pueden distribuirse en los tres orbitales p de 15 formas distintas, llamadas *microestados* (ver recuadro 1.11). En la aproximación orbital, la energía total de una configuración es la suma de las energías de los orbitales ocupados (ver 1.6) y es por tanto idéntica para todos sus microestados. Sin embargo, la realidad es que de los tres microestados siguientes, el (b) es más estable, tal como predice la regla de Hund.



Una de las razones por las que (b) es más estable que (a) es porque la repulsión interelectrónica es menor al estar los dos electrones en distintos orbitales, es decir, en zonas diferentes del espacio. El modelo orbitalario no predice estas diferencias de energía porque calcula la energía de cada electrón considerando una distribución de densidad *media* y *esférica* del resto de electrones. Otra razón la podemos encontrar en las interacciones magnéticas, no consideradas hasta ahora, que también contribuyen, aunque en menor medida que las electrostáticas, a la energía total. Los microestados (a–c) difieren en la orientación relativa de sus momentos orbitales, en paralelo en (a) y antiparalelo en (c), y de espín, en paralelo en (b) pero en antiparalelo en (a) y (c).

Recuadro 1.11. Número de microestados de una configuración p^2



Uno de los microestados posibles para una configuración p^2 . El número total de microestados de una configuración p^2 es igual al número de combinaciones de 6 elementos tomados de 2 en 2:

$$\binom{6}{2} = \frac{6!}{(6-2)!2!} = \frac{30}{2} = 15 \text{ microestados}$$

Acoplamiento LS o Russell–Saunders. La pregunta que vamos a contestar es en cuántos niveles de energía se dividen los 15 microestados de una configuración p^2 . Para ello usaremos el esquema llamado **acoplamiento LS** o **Russell–Saunders**. En este esquema se considera primero las formas posibles de acoplamiento entre los momentos de espín **S** (figura 1.20a). Cada una de estas formas resulta en un momento angular de espín total **S** característico que podemos etiquetar mediante un número cuántico **S**. Así, en una configuración p^2 los dos electrones pueden tener sus espines en paralelo, dando lugar a un estado de $S = 1$, o en antiparalelo ($S = 0$). De la misma forma, existen tres formas distintas de acoplamiento entre los momentos orbitales **L** (figura 1.20b) caracterizables mediante los números cuánticos $L = 2, 1, 0$, según el valor del momento angular orbital total **L**.

Términos de Russell–Saunders. Un término de Russell–Saunders agrupa a un conjunto de microestados con el mismo L y el mismo S y se representa como

$$(2S + 1)X$$

donde $X = S, P, D, F, G, H, I, K, \dots$ cuando $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$, respectivamente.

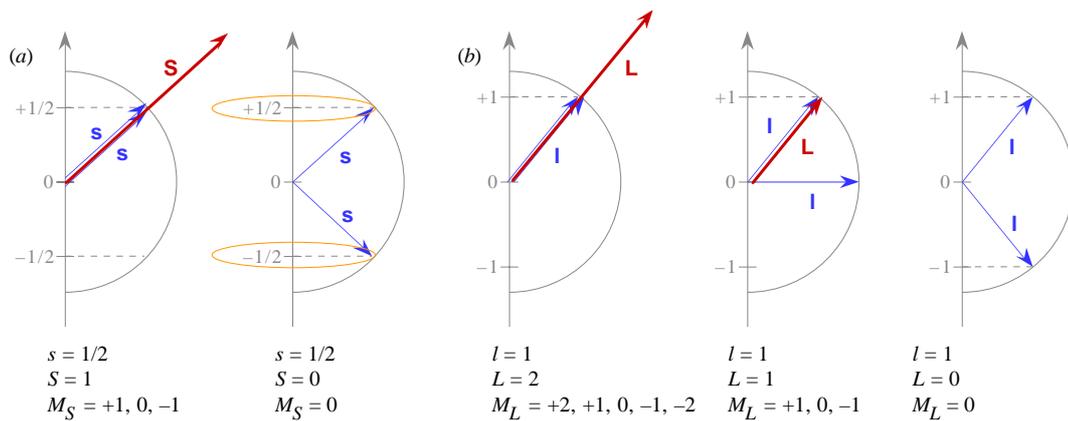


Figura 1.20. Consideremos el caso de dos electrones en los orbitales p .

- (a) Los espines pueden estar mutuamente orientados paralela o antiparalelamente. El momento de espín resultante quedará caracterizado por el número cuántico S que será 1 en la orientación paralela y 0 en la antiparalela. Las restricciones cuánticas habituales afectan a S que podrá tener $2S + 1$ orientaciones definidas por un número cuántico $M_S = +S, \dots, -S$.
- (b) Los momentos orbitales pueden estar mutuamente orientados de tres maneras, dando un momento angular resultante quedará caracterizado por el número cuántico L que puede valer 2, 1 y 0. Las restricciones cuánticas habituales afectan a L que podrá tener $2L + 1$ orientaciones definidas por un número cuántico $M_L = +L, \dots, -L$.
- Al sumar los vectores hay que tomar en consideración que estamos sumando *conos* de vectores.

De la figura 1.20 se deduce que una configuración p^2 podría contener 6 términos, resultado de la combinación de los dos valores posibles para S y los tres para L . Estos términos serían $^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S$ y 1S . Sin embargo, un término 3D ($L = 2$ y $S = 1$) supondría colocar los dos electrones con el mismo espín en el mismo orbital ¡violando el principio de Pauli! No se abordará aquí ningún método sistemático de deducción de los términos de una configuración (ver página Web <http://www.inorg.alcala.es/edejesus/ampliaciones/indice.html>). Baste señalar que los términos de una configuración p^2 son $^1D, ^3P$ y 1S .

El símbolo de un término no sólo indica el valor del momento orbital total sino que, al igual que el símbolo de un orbital, también indica la distribución espacial de la densidad electrónica. Por ejemplo, todos los microestados de un término S ($L = 0$) tienen una distribución electrónica esférica.

Los términos de las configuraciones electrónicas más habituales se recogen en la tabla 1.12. Puede observarse que algunas configuraciones como la p^2 y la p^4 contienen los mismos términos. Como regla, una subcapa de n electrones y, por tanto, de $N-n$ huecos, siendo N la capacidad de la capa, da lugar a los mismos términos que una capa de $N-n$ electrones.

Tabla 1.12. Términos Russell-Saunders para algunas configuraciones

Configuración	Términos	Término fundamental
s^1	2S	2S
s^2	1S	1S
p^1 y p^5	2P	2P
p^2 y p^4	$^1S, ^1D, ^3P$	3P
p^3	$^2P, ^2D, ^4S$	4S
p^6	1S	1S
d^1 y d^9	2D	2D
d^2 y d^8	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$	3F
d^3 y d^7	$^2P, ^2D(2), ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$	4F
d^4 y d^6	$^1S(2), ^1D(2), ^1F, ^1G(2), ^1I, ^3P(2), ^3D, ^3F(2), ^3G, ^3H, ^5D$	5D
d^5	$^2S, ^2P, ^2D(3), ^2F(2), ^1I, ^2G(2), ^3H, ^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^6S$	6S

Degeneración de un término. Los términos $^1D, ^3P$ y 1S agrupan en su conjunto a los 15 microestados de la configuración p^2 . El número de microestados que contiene cada término o *degeneración del término* se calcula multiplicando las orientaciones posibles de su momento orbital (*multiplicidad orbital*) por las de su momento de espín (*multiplicidad de espín*).

Número de M_L posibles: $(2L + 1)$ (*multiplicidad orbital del término*)

Número de M_S posibles: $(2S + 1)$ (*multiplicidad de espín del término*)

Degeneración del término: $(2S + 1) \times (2L + 1)$.

Cuando $S = 0$ (multiplicidad $2S + 1 = 1$) el término se llama *singlete*, cuando $S = 1/2$ (multiplicidad = 2), *doblete*, cuando $S = 1$ (multiplicidad = 3), *tripleto*, etc.

Así, los 15 microestados de una configuración p^2 se distribuyen de la siguiente forma:

$$\text{Término } ^1D \Rightarrow \begin{matrix} L=2 & M_L = +2, +1, 0, -1, -2 \\ S=0 & M_S = 0 \end{matrix} \quad (5 \times 1 = 5 \text{ microestados})$$

$$\text{Término } ^3P \Rightarrow \begin{matrix} L=1 & M_L = +1, 0, -1 \\ S=1 & M_S = +1, 0, -1 \end{matrix} \quad (3 \times 3 = 9 \text{ microestados})$$

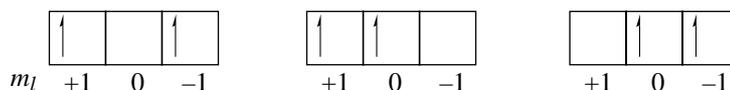
$$\text{Término } ^1S \Rightarrow \begin{matrix} L=0 & M_L = 0 \\ S=0 & M_S = 0 \end{matrix} \quad (1 \times 1 = 1 \text{ microestado})$$

Primera y segunda reglas de Hund. Hund desarrolló una serie de reglas empíricas que predicen el término de menor energía, *pero que no dicen nada en cuanto al orden de energía del resto de estados*:

1 De los términos de Russell–Saunders que proceden de una configuración dada, el más estable es el de mayor multiplicidad de espín (mayor valor de S).

2 Para un grupo de términos con el mismo valor de S , el de mayor L es el de menor energía.

Por tanto, el término fundamental de una configuración p^2 es el 3P . Obsérvese que la primera regla es análoga al enunciado anterior de la regla de Hund: el término 3P corresponde al máximo desapareamiento de espín. Tres de sus nueve microestados se representan a continuación:



Acoplamiento espín–órbita y niveles de energía. Hemos señalado que los momentos orbitales \mathbf{l} de cada electrón se acoplan entre sí dando lugar a un momento orbital total \mathbf{L} , y los momentos de espín \mathbf{s} a un momento total \mathbf{S} . Según la orientación relativa en que se acoplan, tenemos diferentes valores de \mathbf{L} y \mathbf{S} , y términos de distinta energía. Ahora bien, un término no define exactamente la energía electrónica del átomo ya que \mathbf{L} y \mathbf{S} pueden acoplarse entre sí de distintas maneras. El *acoplamiento espín–órbita* entre los momentos totales \mathbf{L} y \mathbf{S} es análogo al que vimos entre los momentos \mathbf{l} y \mathbf{s} del electrón de un átomo monoeléctrico (ver en 1.5, *acoplamiento espín–órbita en el hidrógeno*). Todo lo que allí se dijo para un electrón lo podemos trasladar aquí para una configuración, sustituyendo $\mathbf{l}, \mathbf{s}, \mathbf{j}, \dots$ por $\mathbf{L}, \mathbf{S}, \mathbf{J}, \dots$

Un término puede contener más de un nivel de energía si los momentos angulares totales orbital y de espín pueden acoplarse entre sí con diferentes orientaciones relativas resultando en distintos valores del momento angular total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. El momento \mathbf{J} se caracteriza mediante el número cuántico J , cuyos valores posibles vienen dados por las orientaciones relativas espín–órbita posibles y son $J = L + S, \dots, |L - S|$. La orientación del vector \mathbf{J} está cuantizada y viene definida por el número cuántico M_J que puede tomar los valores $+J, \dots, -J$

Un nivel de energía está formado por un conjunto de microestados que tienen el mismo L, S y J , y se representa como

$$(2S + 1)X_J$$

El número de microestados o degeneración de un nivel de energía es igual al número de valores posibles para M_J , es decir, igual a $2J + 1$.

Por ejemplo, un término 3P genera tres niveles de energía de $J = 2, 1, 0$ (figura 1.21), denotados $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$, y que agrupan 5, 3 y 1 microestados respectivamente, cuya suma, 9, coincide lógicamente con la degeneración del término. La tabla 1.13 recoge todos los niveles de energía de una configuración p^2 .

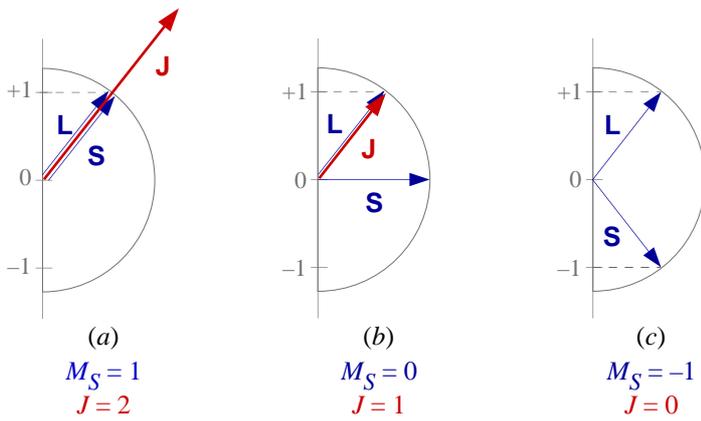


Figura 1.21. Consideremos el caso de un término 3P . Respecto del momento orbital de $L = 1$, el momento de espín de $S = 1$ puede tomar tres orientaciones, de acuerdo a los tres valores posibles para M_S . En el caso (a), ambos momentos se sitúan en paralelo y $J = 2$. En el caso (c), se sitúan en antiparalelo y $J = 0$. En el caso (b), $J = 1$.

Tabla 1.13. Niveles de energía de una configuración p^2

Término	Degeneración tno.	$J = L+S, \dots, L-S $	Símbolo nivel	Orientaciones de J	Degeneración nivel ($2J + 1$)
1D	5	$J = 2$	1D_2	$M_J = +2, +1, 0, -1, -2$	5 microestados
3P	9	$J = 2, 1, 0$	3P_2	$M_J = +2, +1, 0, -1, -2$	5 microestados
			3P_1	$M_J = +1, 0, -1$	3 microestados
			3P_0	$M_J = 0$	1 microestado
1S	1	$J = 0$	1S_0	$M_J = 0$	1 microestado

Tercera regla de Hund. La tercera regla de Hund predice el nivel de menor energía de un término:

De los niveles de energía de un término, generalmente el más estable es el de menor J si la subcapa está menos que semillena, o el de mayor J si la subcapa está más que semillena.

El carbono y oxígeno tienen una configuración p^2 y p^4 , respectivamente, y en ambos casos el término fundamental es el 3P . Sin embargo, el nivel fundamental es el 3P_0 para el carbono y el 3P_2 para el oxígeno.

La figura 1.22 resume los desdoblamientos en los estados atómicos de energía de una configuración p^2 . Salvo para elementos pesados, el acoplamiento espín-órbita suele ser mucho más débil que las interacciones interelectrónicas. En estos casos, el esquema más adecuado es el de *Russell-Saunders*, que es el seguido aquí y que considera primero las interacciones interelectrónicas y luego el acoplamiento espín-órbita. Otro esquema alternativo, que opera en orden contrario y que no utilizaremos aquí, es el del *acoplamiento j-j*, que considera primero el acoplamiento entre \mathbf{l} y \mathbf{s} de cada electrón para dar \mathbf{j} y posteriormente el acoplamiento $\mathbf{j-j}$ para dar \mathbf{J} .

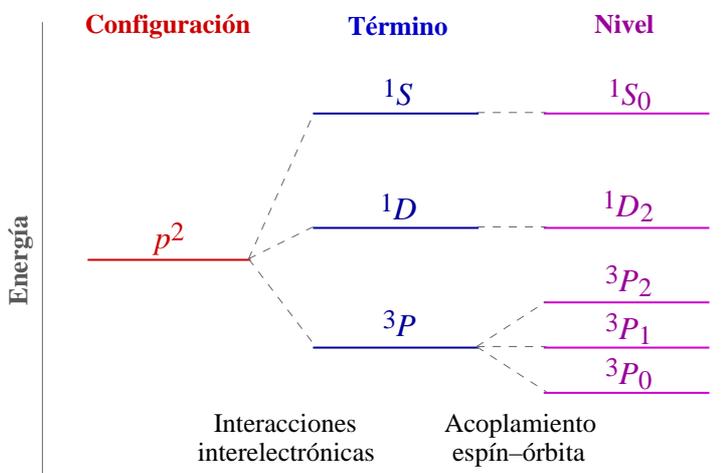


Figura 1.22. El desdoblamiento de la configuración p^2 por interacción interelectrónica y por acoplamiento espín-órbita. El desdoblamiento por acoplamiento espín-órbita está muy exagerado.

Términos de configuraciones con sólo capas o subcapas completas. Aunque la derivación completa de los términos de una configuración puede ser laboriosa, analizaremos algunos casos sencillos. Uno especialmente simple es el de las configuraciones con sólo capas o subcapas completas. En ellas, sólo hay una disposición posible para los electrones en la cual los momentos orbitales y de espín de los distintos

electrones se anulan entre sí, es decir $L = 0$ y $S = 0$. Ello significa, en primer lugar, que tales configuraciones poseen únicamente el término 1S :

$$\begin{array}{l} ns^2 \\ ns^2np^6 \\ (n-1)d^{10}ns^2 \end{array} \Rightarrow \begin{array}{l} L=0 \\ S=0 \end{array} \text{ Término } ^1S \Rightarrow J=0 \text{ Nivel } ^1S_0 \quad (M_J=0) \quad (1 \text{ microestado})$$

Una segunda derivación lógica, e implícita en lo explicado hasta ahora, es que a la hora de determinar los términos de una configuración dada, no es necesario considerar las capas y subcapas completas, pues es nula su aportación al momento total tanto orbital como de espín.

Términos de configuraciones con sólo un electrón. Lógicamente, si además de las capas o subcapas llenas tenemos una subcapa con un único electrón, los momentos totales serán los aportados por ese único electrón. Tendremos un único término correspondiente a un espín total siempre de $1/2$ y un momento orbital igual al del orbital en el que esté situado dicho electrón:

$$\begin{array}{l} ns^1 \\ np^1 \\ nd^1 \end{array} \Rightarrow \begin{array}{l} L=0 \\ S=1/2 \\ L=1 \\ S=1/2 \\ L=2 \\ S=1/2 \end{array} \text{ Término } ^2S \Rightarrow \begin{array}{l} J=1/2 \\ J=3/2 \\ J=5/2 \end{array} \text{ Nivel } ^2S_{1/2} \quad (M_J = +1/2, -1/2) \quad (2 \text{ microestados})$$

$$\begin{array}{l} np^1 \\ nd^1 \end{array} \Rightarrow \begin{array}{l} L=1 \\ S=1/2 \\ L=2 \\ S=1/2 \end{array} \text{ Término } ^2P \Rightarrow \begin{array}{l} J=3/2 \\ J=1/2 \\ J=5/2 \\ J=3/2 \end{array} \text{ Nivel } ^2P_{3/2} \quad (M_J = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2)$$

$$\begin{array}{l} nd^1 \end{array} \Rightarrow \begin{array}{l} L=2 \\ S=1/2 \end{array} \text{ Término } ^2D \Rightarrow \begin{array}{l} J=5/2 \\ J=3/2 \end{array} \text{ Nivel } ^2D_{5/2} \quad (M_J = +5/2, +3/2, +1/2, -1/2, -3/2, -5/2)$$

$$\begin{array}{l} nd^1 \end{array} \Rightarrow \begin{array}{l} L=2 \\ S=1/2 \end{array} \text{ Término } ^2D \Rightarrow \begin{array}{l} J=3/2 \\ J=1/2 \end{array} \text{ Nivel } ^2D_{3/2} \quad (M_J = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2) \quad (10 \text{ microestados})$$

Un caso particular es el de un átomo con un sólo electrón, como el hidrógeno, y obsérvese la similitud entre la tabla anterior y la tabla 1.8, con sólo cambiar las magnitudes de un electrón (en minúsculas) por las de una configuración (en mayúsculas).

Derivación del término fundamental de una configuración. Para otras configuraciones es bastante sencillo determinar al menos su término fundamental. Como ejemplo, determinaremos el término fundamental de la configuración de menor energía del átomo de titanio que es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

1 Escribe un diagrama de casillas de las subcapas incompletas, etiquetando los orbitales con su valor de m_l . Para el titanio, la única subcapa incompleta es la $3d$.

2 Coloca los electrones lo más desapareados posible, preferentemente en los orbitales de mayor m_l .

$$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \quad \quad \quad \quad \\ \boxed{} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \\ m_l \quad +2 \quad +1 \quad 0 \quad -1 \quad -2 \end{array} \quad \begin{array}{l} M_S \text{ máximo} = 1/2 + 1/2 = 1 \\ M_L \text{ máximo} = 2 + 1 = 3 \end{array}$$

3 Del diagrama anterior se deduce que el espín máximo para la configuración (1ª regla de Hund) es $S = 1$. También se deduce un valor máximo de la proyección del momento angular M_L de 3. Eso significa que el máximo $L = 3$ (2ª regla de Hund). El término fundamental del titanio es el 3F .

1.9 Periodicidad de algunas propiedades físicas

El sistema periódico: bloques, períodos y grupos. En 1871, **Mendeleev** (1834–1907) propone su tabla en base a las repeticiones periódicas que observó en las propiedades químicas de los elementos ordenados por su masa atómica (ahora sabemos que es ordenados por su número atómico). En su forma actual (ver tablas), la tabla periódica está compuesta por 7 *períodos* horizontales, 18 *grupos* verticales y otro grupo constituido por 2 *series* de elementos (lantánidos y actínidos). Los grupos se numeran del 1 al 18. Los grupos 1–2 forman el bloque *s*, los grupos 3–12, el bloque *d*, los grupos 13–17, el bloque *p*, y los lantánidos y actínidos el bloque *f*.

Carga nuclear efectiva. Las propiedades periódicas están relacionadas con el electrón o electrones más

externos del átomo. Muchas de esas propiedades se pueden discutir en términos de la carga nuclear efectiva que actúa sobre dichos electrones y que varía de la siguiente forma (figura 1.23):

- aumenta al avanzar en un período. Este aumento se debe a que la carga nuclear aumenta en una unidad al pasar de un elemento al siguiente pero el apantallamiento lo hace mucho más débilmente ya que los electrones de una misma capa se apantallan poco entre sí (0,35 según las reglas de Slater).
- varía muy poco al avanzar a lo largo de una serie de transición: el nuevo electrón se coloca en un orbital $(n-1)d$, que al ser más interno apantalla bien al electrón más externo ns (0,85 según las reglas de Slater).
- desciende al completar un período e iniciar uno nuevo (p. ej. de Ne a Na). El nuevo electrón inaugura una nueva capa y es muy bien apantallado por el resto de electrones situados en capas más internas.
- aumenta al descender en un grupo.

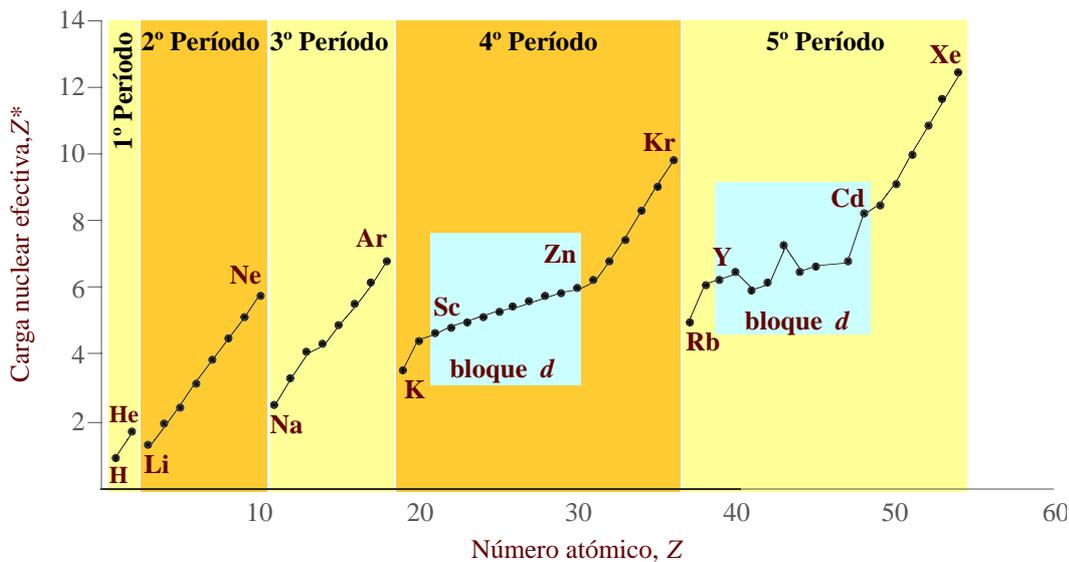


Figura 1.23. Gráfica de la carga nuclear efectiva sobre el electrón más externo para los primeros 54 elementos.

Radio atómico. El radio atómico se puede relacionar con el tamaño de los orbitales externos, es decir con el número cuántico principal n y la carga nuclear efectiva Z^* . El radio atómico (figura 1.24):

- disminuye a lo largo de un período. Los electrones se colocan en orbitales del mismo n pero que se contraen progresivamente por el aumento de Z^* .
- disminuye más suavemente en los metales de transición ya que Z^* aumenta poco. Incluso se produce hacia el final de las series de transición externa un cierto aumento del radio debida a la fuerte repulsión

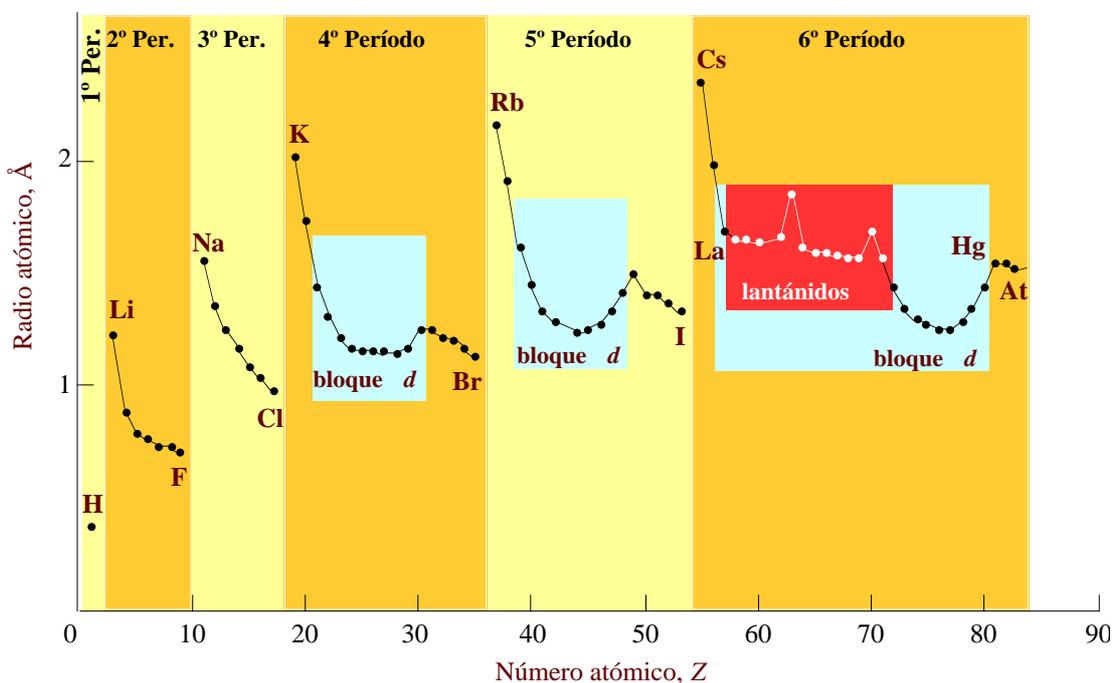


Figura 1.24. Gráfica de radios atómicos para los primeros 86 elementos.

interelectrónica que generan tantos electrones d en la misma zona del espacio.

- se expande fuertemente al completar un período e iniciar uno nuevo. El nuevo electrón inaugura una nueva capa, que además está atraída por una menor Z^* .
- aumenta al descender por un grupo. Aunque Z^* aumenta, el efecto del aumento de n es más importante.
- no aumenta casi al descender de la 2ª a la 3ª serie de los metales de transición externa. Este efecto se llama *contracción de los lantánidos* al ser ellos los responsables parciales de la contracción de la 3ª serie.

En la figura 1.25 se comparan los radios de algunos átomos con los de sus iones.

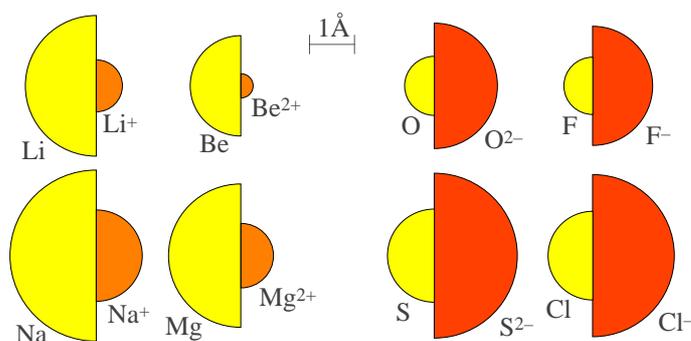


Figura 1.25. Los radios iónicos y atómicos de algunos elementos. Obsérvese que los cationes son menores que sus correspondientes átomos, pero los aniones son más grandes.

Energía de ionización. Es la energía mínima necesaria para sacar un electrón de un átomo gaseoso en su configuración fundamental. La *primera* energía de ionización es la energía necesaria para sacar el primer electrón ($A(g) \rightarrow A^+(g) + e^-$), la *segunda* energía de ionización, el segundo ($A^+(g) \rightarrow A^{2+}(g) + e^-$), etc.

El comportamiento general de las energías de ionización es inverso al del radio atómico (figuras 1.26 y 1.27): disminuyen al descender en un grupo y aumentan al avanzar en un periodo. Excepciones importantes a este comportamiento son:

- aumentos en la energía de ionización al descender en un grupo que se producen principalmente en el *bloque d* y sobre todo al pasar del 5º al 6º periodo y son efecto de la contracción de los Lantánidos.
- descensos en la energía de ionización al avanzar en un periodo. Muchas de estas excepciones son periódicas y se pueden justificar por la estabilidad de las configuraciones esféricas (figura 1.28).

Las segundas energías de ionización son siempre mayores que las primeras (tabla 1.14). Arrancar un electrón de un átomo o ion con configuración externa de gas noble (ns^2np^6) cuesta muchísima energía.

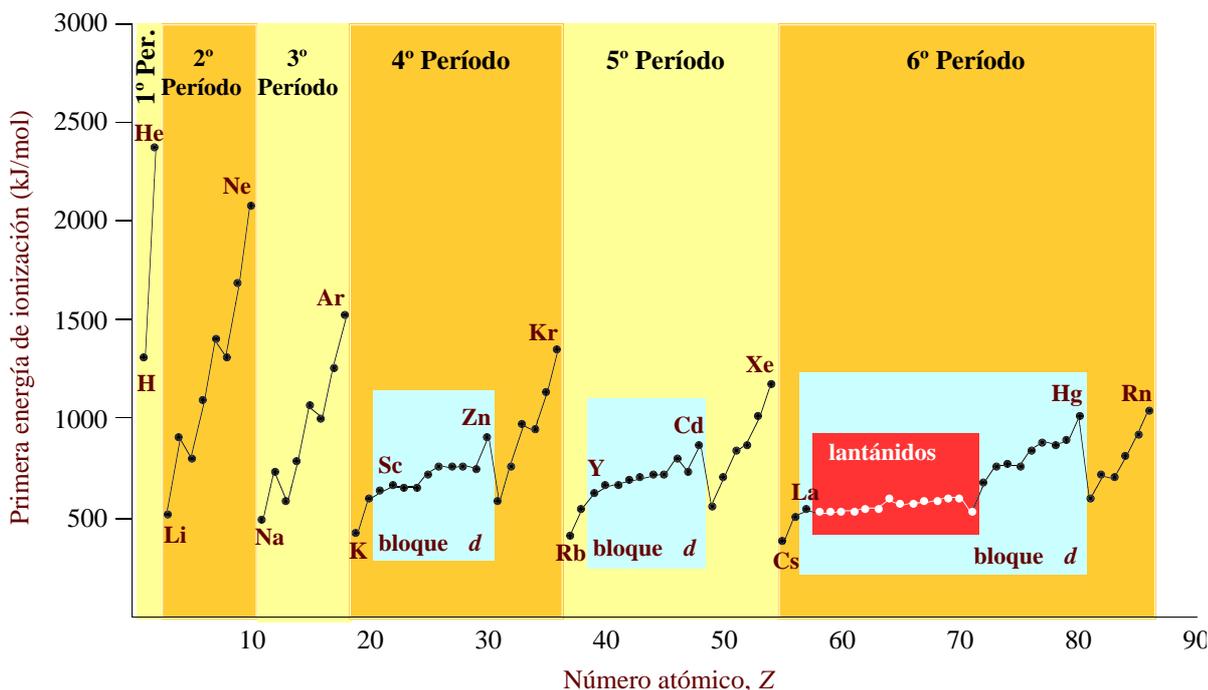


Figura 1.26. Gráfica de las primeras energías de ionización para los primeros 86 elementos.

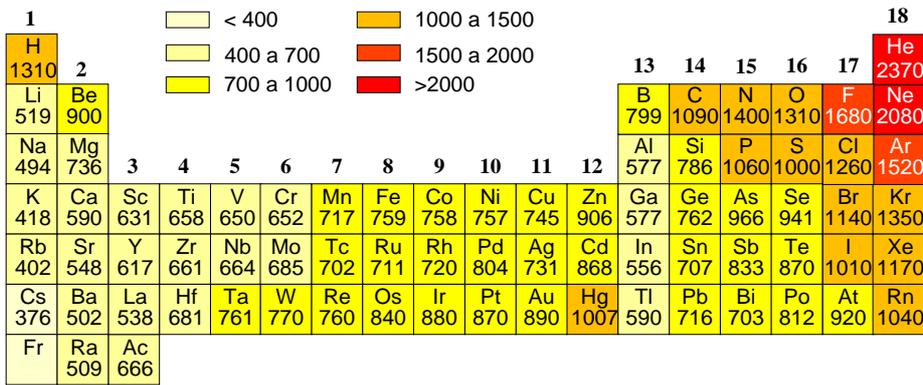


Figura 1.27. Variación de la primera energía de ionización (en kilojulios por mol) en los grupos principales y de transición externa de la tabla periódica.

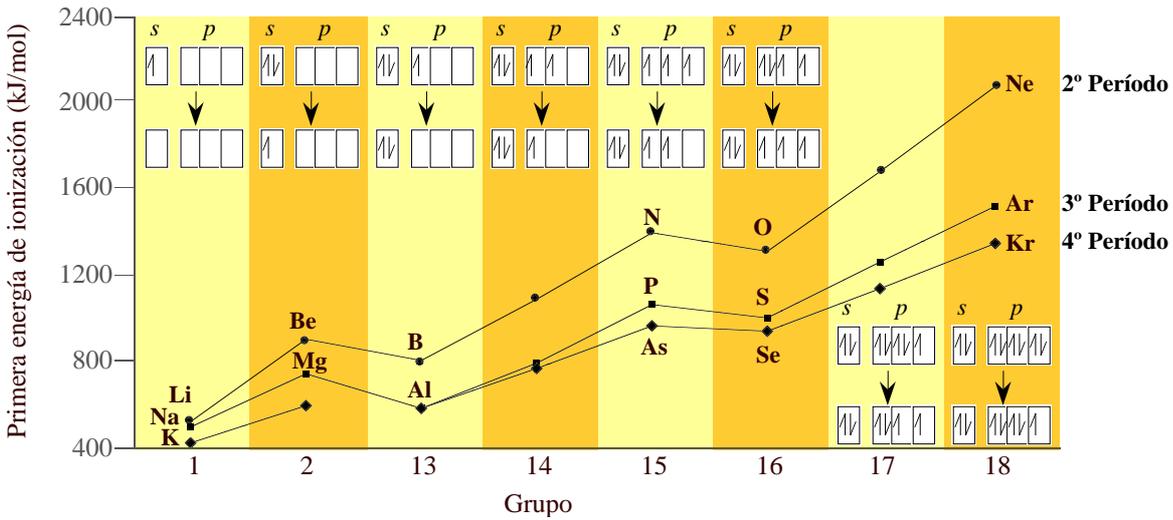


Figura 1.28. Gráfica de las primeras energías de ionización para los elementos s y p del 2º al 4º período, donde se observan las irregularidades periódicas.

Tabla 1.14. Energías de ionización de los elementos del 2 al 5

Elemento	Primera	Segunda	Tercera	Cuarta
He	2372 kJ mol ⁻¹			
Li	519 kJ mol ⁻¹	7300 kJ mol ⁻¹		
Be	900 kJ mol ⁻¹	1760 kJ mol ⁻¹	14800 kJ mol ⁻¹	
B	799 kJ mol ⁻¹	2420 kJ mol ⁻¹	3660 kJ mol ⁻¹	25000 kJ mol ⁻¹

Afinidad electrónica. La afinidad electrónica (EA) de un átomo es la energía que se desprende en el proceso $A(g) + e^- \rightarrow A^-(g)$. Un átomo tiene una alta afinidad electrónica cuando el proceso anterior es muy exotérmico. Con la excepción de los gases nobles, los elementos con altas energías de ionización tienen altas afinidades electrónicas. Sin embargo, el comportamiento periódico de las afinidades electrónicas es más complejo que el de las energías de ionización (figura 1.29). Las segundas afinidades son siempre endotérmicas. Así para el oxígeno, $EA_1 = -\Delta H_{EA1} = +142 \text{ kJ mol}^{-1}$, $EA_2 = -\Delta H_{EA2} = -844 \text{ kJ mol}^{-1}$.

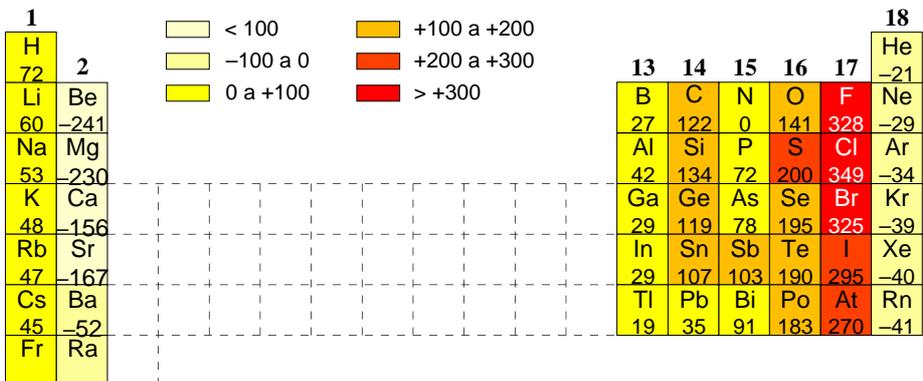


Figura 1.29. Variación de la primera afinidad electrónica (en kilojulios por mol) en los grupos principales de la tabla periódica.

Bibliografía

1 Atkins, págs. 46–55 y 231–2753; Butler, págs. 15–67; Shriver, págs. 3–36; Sharpe, págs. 37–96.

- 2 D. Cruz, J. A. Chamizo, A. Garritz, “Estructura atómica. Un enfoque químico”, Addison-Wesley, Wilmington, **1987**, 820 páginas.

Bibliografía complementaria

- 1 S. Weinberg, “Partículas subatómicas”, Prensa Científica, Barcelona, **1985**, 206 páginas.
- 2 S. W. Hawking, “Historia del tiempo, del big bang a los agujeros negros”, Crítica, Barcelona, **1988**.
- 3 T. Hey, P. Walters, “El universo cuántico”, Alianza Editorial, Madrid, **1989**, 211 págs.
- 4 R. P. Feynman, “¿Está Vd. de broma, sr. Feynman?”, Alianza Editorial, Madrid, **1987**, 403 págs.
- 5 R. P. Feynman, “¿Qué te importa lo que piensen los demás?”, Alianza Editorial, Madrid, **1990**, 290 págs.

Seminarios

- 1.1 Di cuántos protones, neutrones y electrones hay en el:
 - a) nitrógeno-14; b) nitrógeno-15; c) tántalo-179; d) uranio-234; e) sodio-23 monopositivo; f) oxígeno-16 dinegativo.
 - 1.2 ¿Cuáles de los siguientes pares son isótopos?:
 - a) ${}^2\text{H}^+$ y ${}^3\text{H}$; b) ${}^3\text{He}$ y ${}^4\text{He}$; c) ${}^{12}\text{C}$ y ${}^{14}\text{N}^+$; d) ${}^3\text{H}$ y ${}^4\text{He}^-$.
 - 1.3 ¿Por qué el número másico A y la masa relativa de un átomo no son iguales?
 - 1.4 Si se desplazan a la misma velocidad, ¿quien tiene mayor longitud de onda, un electrón o un protón?
 - 1.5 ¿Por qué aparece únicamente la serie de Lyman en un espectro atómico de absorción?
-
- el átomo de hidrógeno**
- 1.6 ¿Cómo puede un electrón pasar a un estado excitado?.
 - 1.7 ¿Cuáles son los cuatro números cuánticos de un electrón en el átomo de hidrógeno? ¿Cuáles son los valores permitidos para cada uno de ellos?
 - 1.8 ¿Cuál es la principal diferencia entre una órbita de Bohr y un orbital en mecánica cuántica?.
 - 1.9 Da el valor del momento cuántico azimutal y di cuántos orbitales tiene cada una de las siguientes subcapas:
 - a) $3s$, b) $4p$, c) $5p$, d) $3d$, e) $2s$, f) $5s$, g) $4f$.
 - 1.10 ¿Cuántos orbitales hay en cada una de las siguientes capas o subcapas?
 - a) capa $n = 1$, b) capa $n = 2$, c) capa $n = 3$, d) subcapa $3d$, e) subcapa $4p$.
 - 1.11 ¿Cuáles de los siguientes orbitales no pueden existir?
 - a) $2d$, b) $5p$, c) $3f$, d) $10s$, e) $1p$, f) $4f$, g) $4g$, h) $4d$.
 - 1.12 ¿Qué tipo de soluciones son aceptables en la ecuación de ondas para la función de ondas de un electrón bajo la atracción del núcleo atómico?
 - 1.13 Comenta el significado de las siguientes afirmaciones:
 - a) el número de nodos de las funciones radiales $R_{n,l}(r)$ es $(n-l-1)$.
 - b) el *radio más probable* (valor de r para el que $4\pi r^2 R^2(r)$ es máximo) aumenta al aumentar n , siendo l constante.
 - c) el primer máximo relativo de la función $4\pi r^2 R^2(r)$ se da a mayores radios al aumentar el valor de l , siendo n constante.
 - 1.14 Di si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones, razonando la respuesta:
 - a) las funciones radiales para el átomo de hidrógeno constan del producto de una constante por un polinomio y por una función que crece exponencialmente al aumentar el radio.
 - b) el orbital $1s$ no tiene dependencia angular. Sin embargo, el orbital $3s$ sí tiene dependencia angular.
 - c) el orbital p_z es independiente de ϕ y, por tanto, presenta simetría a lo largo del eje z .
 - d) la representación gráfica de $A^2(p_x)$ da lóbulos alargados, de signo contrario, a lo largo del eje x .

- 1.15 Di cuántos nodos radiales (esféricos) y angulares tiene cada uno de los siguientes orbitales:
a) $4s$, b) $3d$, c) $2p$, d) $5p$.
- 1.16 Di qué es lo que entiendes por orbital.
- 1.17 Dadas las funciones angulares:

$$A(\theta, \phi) = (3^{1/2}/2\pi^{1/2}) \sin\theta \cos\phi$$

$$A(\theta, \phi) = (3^{1/2}/2\pi^{1/2}) \sin\theta \sin\phi$$
 a) ¿en qué direcciones presentarán el máximo valor para A^2 ?
 b) ¿a qué orbitales pertenecen estas funciones?
- 1.18 ¿En qué dirección o direcciones es máxima la probabilidad de encontrar un electrón para un orbital:
a) s , b) p_x , c) d_{xy} , d) $d_{x^2-y^2}$?
- 1.19 Para cada uno de los siguientes orbitales, di si la probabilidad de encontrar el electrón en la dirección del eje z es máxima, mínima o nula.
a) p_x , b) p_y , c) p_z .
- 1.20 ¿Cómo es la densidad de probabilidad para un orbital p_z en un punto de coordenadas radiales $r = 1 \text{ \AA}$, $\theta = 90^\circ$, $\phi = 45^\circ$?
- 1.21 Indica como variará en función del radio la probabilidad de encontrar el electrón en los orbitales $3s$, $2p_y$ y $3d_{z^2}$ en los puntos de coordenadas $(r, 0^\circ, 0^\circ)$.
- 1.22 ¿Cuál es la relación entre la energía del estado fundamental de los iones monoatómicos He^+ y Be^{3+} ?
¿Cómo esperarías que fuesen las primeras energías de ionización del H, He^+ , Li^{2+} y Be^{3+} al compararlas?
- 1.23 Calcula la ecuación general de Rydberg para un átomo monoatómico de número atómico Z .
- 1.24 ¿Cuánto vale el momento angular orbital para los orbitales s , p y d ?
- 1.25 Si un electrón tiene un momento angular orbital de $(12)^{1/2}(h/2\pi)$, ¿en qué tipo de orbital puede estar situado?
- 1.26 ¿A qué niveles puede pertenecer un orbital cuyo vector de momento angular orbital tiene una proyección sobre el eje z que vale $2(h/2\pi)$? ¿Y si vale $(h/2\pi)$?
-
- átomos polieletrónicos**
- 1.27 ¿Cuál es la razón por la que no pueden resolverse exactamente la función de onda para átomos polieletrónicos? ¿Cómo se puede solucionar el problema?
- 1.28 Utilizando las reglas de Slater, calcula la carga nuclear efectiva para los siguientes electrones:
a) un electrón de valencia del potasio; b) un electrón $4s$ del manganeso; c) un electrón $3d$ del manganeso; d) un electrón de valencia del bromo; e) un electrón de valencia del catión Fe^{2+} .
- 1.29 Calcula los valores de la carga nuclear efectiva por el método de Slater para un electrón $4s$ del Ca, Mn, Ga y Se. Compara los resultados obtenidos para cada átomo.
- 1.30 ¿Están siempre en el mismo orden los niveles de energía de los distintos orbitales, independientemente del átomo que se considere?
- 1.31 Describe la variación de la energía de los orbitales $3s$, $3p$ y $3d$ con el número atómico. Justifica esta variación aplicando los conceptos de penetración y apantallamiento de orbitales.
- 1.32 ¿Se puede sugerir alguna sencilla explicación física para el hecho de que, según regla de Hund, los tres electrones $2p$ de un átomo de nitrógeno prefieran tener valores diferentes de sus números cuánticos magnéticos?
- 1.33 Escribe el símbolo y el nombre del elemento de número atómico más bajo que tenga:
a) un electrón p ; b) un subnivel p completo; c) un electrón f ; d) cinco electrones d .
- 1.34 Escribe la configuración electrónica en el estado fundamental de los siguientes átomos:
a) Li, b) C, c) Kr, d) Si, e) Co, f) Br, g) Sr, h) As, i) V, j) Cr, k) Nb, l) Fe, m) Au, n) Tl.

- 1.35 Escribe la configuración electrónica en el estado fundamental de los siguientes iones:
a) S^{2-} , b) Rb^+ , c) N^{3-} , d) Mg^{2+} , e) Ti^{4+} , f) Cl^- , g) Ga^{3+} , h) Fe^{2+} , i) Fe^{3+} , j) Tl^+ , k) Au^{3+} .
- 1.36 Di cuál de los siguientes átomos o iones debe ser paramagnético en su estado fundamental:
a) Li, b) Mg, c) S, d) Zn, e) Ba, f) Re, g) Cu^{2+} , h) Fe^{3+} .
- 1.37 Predice el número de electrones no apareados en las especies siguientes:
a) Al^{3+} ; b) Mn^{5+} ; c) Cu^+ ; d) Zr^{3+} ; e) Na^+ .
- 1.38 Muestra que un átomo de configuración ns^2np^6 es esféricamente simétrico. ¿Es lo mismo cierto para un átomo de configuración ns^2np^3 ?
- 1.39 ¿Cuáles de los siguientes átomos no tienen distribuciones esféricas totales de la nube de carga electrónica en su estado fundamental?:
a) Na, b) O, c) Ca, d) Xe, e) Cr, f) Mn.
- 1.40 Deduce sin recurrir a la tabla periódica, la configuración electrónica de los elementos Si, $Z = 25$, Rb y Níquel. Identifica correctamente a cada uno de ellos y asigna el término Russell–Saunders correspondiente a su estado fundamental.
- 1.41 Escribe las configuraciones electrónicas y determina el símbolo correspondiente al estado fundamental de cada uno de los iones siguientes:
a) Ti^{2+} ; b) Mn^{2+} ; c) Cu^{2+} ; d) Pt^{2+} .
- 1.42 ¿A qué grupo pertenecen los elementos con los siguientes términos fundamentales de Russell–Saunders?
a) 2S ; b) 3P ; c) 2D ; d) 2P ; e) 4S .
- 1.43 Dado el término 3D , determina:
a) el número de microestados que contiene; b) su multiplicidad orbital; c) ¿podría surgir de una configuración electrónica nd^3 ?
- 1.44 Un ion de un metal de transición tiene los siguientes términos derivados de su configuración electrónica fundamental: 1S , 3P , 1D , 1G , 3F . ¿Qué cationes di- o tripositivos serían posibles?
- 1.45 Considera el átomo de carbono excitado, según la configuración electrónica $1s^2s^2p^13p^1$:
a) cuál es el término fundamental y el desdoblamiento experimentado por acoplamiento espín–órbita.
b) el número de microestados de cada estado así desdoblado.
- 1.46 Deduce los términos fundamentales Russell–Saunders correspondientes a la configuración fundamental y a la primera configuración excitada del átomo de titanio.

propiedades periódicas

- 1.47 Define los siguientes términos: período, grupo, elemento representativo, elemento de transición, lantánido, metal alcalino, energía de ionización, afinidad electrónica.
- 1.48 ¿Qué ion crees que tendrá menor radio, Fe^{2+} o Fe^{3+} ?
- 1.49 Ordena los siguientes iones en orden decreciente de radio: Se^{2-} , S^{2-} , Te^{2-} , O^{2-} .
- 1.50 Las siguientes partículas son isoelectrónicas, es decir, tienen la misma configuración electrónica. Ordénalas según su radio decreciente: Ne, F^- , Na^+ , O^{2-} , Mg^{2+} .
- 1.51 Ordena los siguientes iones isoelectrónicos por orden de radio iónico decreciente: Ti^{4+} , P^{3-} , Sc^{3+} , S^{2-} , Mn^{7+} .
- 1.52 Ordena los elementos siguientes en orden creciente de su primera energía de ionización: Na, F, I, Cs, Ne.
- 1.53 Justifica cuál de los átomos de los siguientes pares tienen mayor energía de ionización:
a) S, P; b) K, Cu; c) Ca, Rb; d) Al, Mg; e) Cs, Al; f) Ar, K; g) Mo, W.
- 1.54 Explica el siguiente hecho: “la primera energía de ionización de Pd es 805 kJ/mol y el de Pt es 870 kJ/mol”.
- 1.55 Comenta la variación existente entre Y y La frente a Zr y Hf, en los valores de las primeras energías de

ionización.

- 1.56 Los elementos de número atómico $Z = 7, 8$ y 9 tienen valores de la primera energía de ionización de $1400, 1310$ y 1680 kJ mol^{-1} , respectivamente. Da una explicación razonable a este hecho.
- 1.57 La primera energía de ionización de un átomo es aquella que hay que suministrarle para arrancar el primer electrón, la segunda es la que hay que suministrarle para arrancar el segundo electrón, etc. ¿Por qué es mayor la segunda energía de ionización que la primera?
- 1.58 Explica el hecho siguiente: “la segunda energía de ionización del magnesio es mayor que la primera, pero no tan grande como la segunda energía de ionización del sodio”.
- 1.59 De los siguientes pares de elementos, indica el que posee mayor afinidad electrónica:
 a) F, Cl, b) Cl, Br; c) O, S, d) S, Se.
 ¿Por qué la segunda afinidad electrónica para O y S resulta ser un proceso endotérmico?.
- 1.60 Di cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas:
 a) El ion Na^+ es menor que el ion K^+ .
 b) El ion Na^+ es menor que el átomo de Na.
 c) El ion F^- es menor que el átomo de F.
 d) Los iones de los metales alcalinos son más pequeños que los iones de los metales alcalino-térreos del mismo período.
 e) La energía de ionización crece al bajar en el grupo.
 f) Una razón por la que el helio no es reactivo es por su alta energía de ionización.
 g) La primera energía de ionización del cesio es mayor que la del bario.
 h) La primera energía de ionización del He^+ es la misma que la segunda del átomo de Helio.
 i) La afinidad electrónica de un catión es mayor que la del átomo correspondiente.

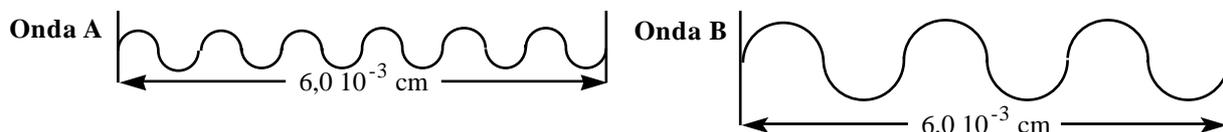
Problemas

isótopos, partículas elementales

- 1.1 El cobre contiene dos isótopos: 69,09% de cobre-63 ($M_r = 62,9298$) y 30,91% de cobre-65 ($M_r = 64,9278$) ¿Cuál es la masa relativa (M_r) promedio del cobre?
- 1.2 El carbono contiene dos isótopos: 98,89% de carbono-12 (su M_r es exactamente 12) y 1,11% de carbono-13 ($M_r = 13,003$) ¿Cuál es la masa relativa (M_r) promedio del carbono?

naturaleza ondulatoria de la luz

- 1.3 Si el dibujo representa dos ondas electromagnéticas A y B situadas en la región del infrarrojo, calcula:
 a) Su longitud de onda y su frecuencia ($c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$).
 b) El tiempo en que ambas recorrerán la distancia marcada.



- 1.4 Calcula la frecuencia de cada una de las radiaciones siguientes ($c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$):
 a) radiación infrarroja de $\lambda = 10^{-4} \text{ m}$; b) radiación ultravioleta de $\lambda = 3 \cdot 10^{-8} \text{ m}$; c) radiación infrarroja de $\lambda = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$.

longitud de onda y cuantos de energía

- 1.5 El efecto fotoeléctrico (figura 1.4) se utiliza en algunos dispositivos de alarma contra robo. El rayo de luz incide sobre el cátodo (-) y arranca electrones de su superficie. Estos electrones son atraídos hacia el ánodo (+), y el circuito eléctrico se cierra por medio de una batería. Si el rayo de luz se encuentra bloqueado por el brazo de un ladrón, el circuito eléctrico se rompe y salta el sistema de alarma. ¿Cuál es

la máxima longitud de onda que se podría utilizar en un sistema de alarma si el cátodo de la célula es de wolframio y los electrones son arrancados del mismo con una energía cinética de $8,0 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ cuando la longitud de onda de la luz incidente es de exactamente $1,25 \cdot 10^3 \text{ \AA}$? ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$).

- 1.6 La longitud de onda umbral o crítica del efecto fotoeléctrico para el litio es 5200 \AA . Calcula la velocidad de los electrones emitidos como resultado de la absorción de luz de 3600 \AA ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$, $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$).
- 1.7 Calcula la longitud de onda, en nanómetros, de la línea de la serie de Balmer que resulta de la transición de $n = 3$ a $n = 2$ [\mathcal{R} vale $3,29 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$]. ¿En qué región del espectro electromagnético (figura 1.3) aparecerá?
- 1.8 La energía de ionización para el hidrógeno es la que debe absorber para separar el electrón, cuando éste está en el estado fundamental, $\text{H}(g) \rightarrow \text{H}^+(g) + e^-$. Calcula, a partir de la ecuación de Balmer, la energía de ionización del hidrógeno atómico gaseoso ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$, $\mathcal{R} = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

ecuación de de Broglie

- 1.9 Calcula la longitud de onda de
- un electrón que se desplaza a $3,0 \cdot 10^7 \text{ m s}^{-1}$ [$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$].
 - una pelota de 140 g que se mueve a 160 km/h .
- 1.10 Calcula la longitud de onda de:
- un electrón cuya energía es 10 keV [$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$].
 - una partícula de masa 125 g cuya velocidad es de 45 m/s .
- 1.11 ¿Cuál de las radiaciones siguientes sería la apropiada para producir fenómenos de difracción sobre un metal? ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$).
- electrones de energía cinética igual a $1,00 \text{ eV}$ ($m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$);
 - neutrones de energía cinética igual a $0,0200 \text{ eV}$ ($m_n = 1,674 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$).
- 1.12 ¿Con qué velocidad se tendría que mover una pelota de tenis de 50 gramos para que su onda asociada fuera la de un electrón de energía igual a $2,0 \text{ eV}$ ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$)?

principio de incertidumbre

- 1.13 La velocidad medida para un electrón da un resultado de 90 m s^{-1} con una imprecisión del 10% . ¿Cuál es la precisión máxima con la que se puede determinar su posición? ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$)
- 1.14 Un electrón se desplaza con una velocidad de $1,08 \text{ m s}^{-1}$. Si se quiere determinar la posición con una precisión de $0,010 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), calcula su momento y la indeterminación cometida. Compara los resultados obtenidos. ($m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$)
-
- 1.15 Calcula la frecuencia de la luz necesaria para ionizar átomos de litio si la primera energía de ionización del litio es 520 kJ mol^{-1} ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).
- 1.16 Se puede usar luz de 590 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) de longitud de onda para excitar el electrón $3s$ del sodio a un orbital $3p$. Dado que la energía de ionización del sodio en su estado fundamental es 494 kJ mol^{-1} , ¿cuál será la energía de ionización del átomo en su estado excitado $[\text{Ne}]3p^1$ ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).
- 1.17 La máxima longitud de onda de luz que puede expulsar un electrón de un ion Li^- y conseguir la formación de un átomo de litio neutro es 2000 nm . Calcula la entalpía de afinidad electrónica del litio

$$(h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}, N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}).$$

Soluciones a los seminarios

- 1.1 Protones, neutrones, electrones: a) 7, 7, 7; b) 7, 8, 7; c) 73, 106, 73; d) 92, 142, 92; e) 11, 12, 10; f) 8, 8, 10.
- 1.2 a) y b).
- 1.3 Se trata de dos conceptos diferentes. El número másico (Z) es, por definición, un número *entero* igual al número total de nucleones, mientras que la masa relativa es un número decimal igual a la relación entre la masa de la partícula considerada y la doceava parte de la masa de un átomo de carbono-12. Sin embargo, existe una relación *accidental*, y es que, como la masa relativa del protón y del neutrón son cercanas a la unidad y la del electrón es muy pequeña, el valor de de la masa relativa de un átomo es cercano al valor de su número másico.
- 1.4 Un electrón ya que su masa es menor.
- 1.5 En un espectro de emisión, los átomos de hidrógeno son previamente excitados a estados superiores de energía, emitiendo luz por caída desde este estado excitado a cualquier otro estado de n inferior y dando lugar a la serie de Lyman si $n=1$, de Balmer, si $n=2$, etc. En un espectro de absorción, la luz es absorbida por los átomos de hidrógeno que son excitados a estados superiores de energía. Como la gran mayoría de los átomos están en su estado fundamental ($n=1$), solo se observan transiciones desde este estado (serie de Lyman).
- 1.6 Con una radiación electromagnética de frecuencia adecuada ($E = h\nu$).
- 1.7 Ver tabla 1.3.
- 1.8 En el modelo de Bohr, una órbita tiene una trayectoria y una energía definidas. En el modelo cuántico, el orbital tiene una energía, pero no una trayectoria, definidas.
- 1.9 Número de orbitales de una subcapa $= 2l + 1$: a), e) y f) $l = 0$, 1 orbital; b) y c) $l = 1$, 3 orbitales; ; d) $l = 2$, 5 orbitales; e) $l = 3$, 7 orbitales.
- 1.10 a) 1 orbital; b) 4 orbitales; c) 9 orbitales; d) 5 orbitales; e) 3 orbitales.
- 1.11 No pueden existir a), c), e) y g).
- 1.12 Las funciones tienen que ser continuas, finitas y con un sólo valor cada uno de sus puntos. Ello exige que en sus extremos se anule (*condiciones frontera*).
- 1.13 b) Esta afirmación está relacionada con la difusión de los orbitales, tal como se muestra en la figura 1.13a. Por ejemplo, el máximo absoluto del orbital $2s$ ($n=2$) aparece a un radio mayor que el máximo absoluto y único del orbital $1s$ ($n=1$). c) Esta afirmación está relacionada con la penetración de los orbitales, tal como se muestra en la figura 1.13b. Por ejemplo, el primer y único máximo del orbital $2p$ ($l=1$) aparece a un radio mayor que el primer máximo relativo del orbital $2s$ ($l=0$).
- 1.14 a) falsa, decrece al aumentar el radio; b) falsa, ningún orbital s tiene dependencia angular; c) cierta; d) falso, A^2 solo puede ser positiva, es A quien cambia de signo.
- 1.15 Nodos radiales $= n-l-1$, nodos angulares $= l$, nodos totales $= n-1$. a) 3 y 0; b) 0 y 2; c) 0 y 1; d) 3 y 1.
- 1.16 Un orbital, en sentido puro, es cada uno de los estados de energía electrónicos de un átomo o ion monoatómico, como el átomo de hidrógeno. En un átomo polielectrónico, cada electrón *no* tiene en realidad un estado de energía independiente. Sin embargo, una aproximación que se realiza es suponer que sí son independientes (*aproximación orbital*), y, por extensión, a cada estado de energía de *un electrón* en un átomo polielectrónico, se le llama *orbital*.
- 1.17 Primera función: a) $(90^\circ, 0^\circ)$ y $(270^\circ, 0^\circ)$; b) p_x ; segunda función: a) $(90^\circ, 90^\circ)$ y $(270^\circ, 90^\circ)$; b) p_y .
- 1.18 a) En todas las direcciones la probabilidad es la misma; b) en el eje x ; c) en las bisectrices de los ejes x e y ; d) en los ejes x e y .
- 1.19 a) nula; b) nula; c) máxima.
- 1.20 Nula, ya que se trata de un punto del plano xy .
- 1.21 Se trata de los puntos del eje z . Para el orbital $2p_y$, la probabilidad es nula en todos los puntos. Para los demás casos, ver la variación de la función radial con el radio para orbitales $3s$ y $3d$ en las figuras 1.11 y 1.12, respectivamente.
- 1.22 a) 1/4; b) 1:4:9:16.
- 1.23 $\nu = Z^2 R[(1/n_1)^2 - (1/n_2)^2]$
- 1.24 s , 0; p , $1,41(h/2\pi)$; d , $2,45(h/2\pi)$.
- 1.25 En un orbital f .
- 1.26 a) nivel 3 o superior; b) nivel 2 o superior.
- 1.27 Ver teoría.
- 1.28 a) $Z^* = 2,2$; b) $Z^* = 3,6$; c) $Z^* = 5,6$; d) $Z^* = 7,6$; e) $Z^* = 6,25$.
- 1.29 $Z^* = 2,85$; 3,6; 5,0; 6,95. La carga nuclear efectiva aumenta a lo largo del periodo.
- 1.30 No. Ver figura 1.18.
- 1.31 Ver teoría.
- 1.32 Al colocar los tres electrones en tres orbitales distintos cuya mayor densidad se sitúa en distintas regiones del espacio, se minimizan las repulsiones interelectrónicas.
- 1.33 a) B; b) Ne; c) Ce (no el La, ya que su configuración electrónica es anómala, ver tabla 1.11); d) Cr (no el Mn, ya que la configuración del Cr es anómala, ver tabla 1.11).
- 1.34 a) $[\text{He}]2s^1$; b) $[\text{He}]2s^2 2p^2$; c) $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$; d) $[\text{Ne}]3s^2 3p^2$; e) $[\text{Ar}]3d^7 4s^2$; f) $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^5$; g) $[\text{Kr}]5s^2$; h) $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^3$; i) $[\text{Ar}]3d^3 4s^2$; j) $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$; k) $[\text{Kr}]4d^4 5s^1$; l) $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$; m) $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$; n) $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$.

- 1.35 a) $[\text{Ne}]3s^23p^6 = [\text{Ar}]$; b) $[\text{Kr}]$; c) $[\text{He}]2s^22p^6 = [\text{Ne}]$; d) $[\text{Ne}]$; e) $[\text{Ar}]$; f) $[\text{Ne}]3s^23p^6 = [\text{Ar}]$; g) $[\text{Ar}]3d^{10}$; h) $[\text{Ar}]3d^6$; i) $[\text{Ar}]3d^5$; j) $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$; k) $[\text{Xe}]4f^{14}5d^8$.
- 1.36 En negrita, los orbitales en los que hay electrones desapareados: a) $[\text{He}]2s^1$, paramagnético (1 electrón desapareado); b) $[\text{Ne}]3s^2$, diamagnético; c) $[\text{Ne}]3s^23p^4$, paramagnético (2 electrones desapareados); d) $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$, diamagnético; e) $[\text{Xe}]6s^2$, diamagnético; f) $[\text{Xe}]4f^{14}5d^56s^2$, paramagnético (5 electrones desapareados); g) $[\text{Ar}]3d^9$, paramagnético (1 electrón desapareado); h) $[\text{Ar}]3d^5$, paramagnético (5 electrones desapareados).
- 1.37 a) ninguno; b) dos; c) ninguno; d) uno; e) ninguno.

1.38

Orbital	Función Angular (A)	A ²
p_x	$(\sqrt{3/2\sqrt{\pi}}) \text{sen } \theta \cos \phi$	$(3/4\pi) \text{sen}^2 \theta \cos^2 \phi$
p_y	$(\sqrt{3/2\sqrt{\pi}}) \text{sen } \theta \text{sen } \phi$	$(3/4\pi) \text{sen}^2 \theta \text{sen}^2 \phi$
p_z	$(\sqrt{3/2\sqrt{\pi}}) \cos \theta$	$(3/4\pi) \cos^2 \theta$
Suma de A²		3/4π = constante

Siempre que los tres orbitales p estén llenos por igual, tendremos una distribución de carga esférica. Por tanto, una configuración ns^2np^3 será esférica en su estado fundamental, pues posee un electrón en cada orbital p .

- 1.39 Sí tienen distribución esférica: a) $[\text{Ne}]3s^1$; c) $[\text{Ar}]4s^2$; d) $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$; e) $[\text{Ar}]3d^54s^1$; f) $[\text{Ar}]3d^54s^2$.
No tienen distribución esférica: b) $[\text{He}]2s^22p^4$.
- 1.40 Si, ³P; Mn, ⁶S; Rb, ²S; Ni, ³F.
- 1.41 a) $[\text{Ar}]3d^2, ^3F_2$; b) $[\text{Ar}]3d^5, ^6S_{5/2}$; c) $[\text{Ar}]3d^9, ^2D_{5/2}$; d) $[\text{Ar}]3d^8, ^3F_4$.
- 1.42 a) Grupo 1; b) grupos 14 y 16; c) grupos 3 y 11; d) grupos 13 y 17; e) grupo 15.
- 1.43 a) 15; b) 5; c) no.
- 1.44 Los iones de configuración d^2 y d^8 . M^{2+} : grupos 4 y 10. M^{3+} : grupos 5 y 11.
- 1.45 a) término fundamental ³D que se desdobra por acoplamiento espín-órbita en ³D_{3,2,1}; b) ³D₃ (7 microestados), ³D₂ (5 microestados), ³D₁ (3 microestados).
- 1.46 Estado fundamental: $[\text{Ar}]4s^23d^2: ^3F$; estado excitado: $[\text{Ar}]4s^13d^3: ^5F$.
- 1.47 Ver teoría (figura 1.25).
- 1.48 Fe^{3+} , porque tiene menos electrones y además los electrones que quedan son más atraídos por la carga nuclear al haber menos repulsiones (apantallamiento) entre ellos.
- 1.49 $r(\text{Te}^{2-}) > r(\text{Se}^{2-}) > r(\text{S}^{2-}) > r(\text{O}^{2-})$.
- 1.50 Al tener los mismos electrones, el tamaño dependerá de lo fuertemente que sean atraídos por el núcleo, es decir, de la carga nuclear: $r(\text{O}^{2-}) > r(\text{F}^-) > r(\text{Ne}) > r(\text{Na}^+) > r(\text{Mg}^{2+})$.
- 1.51 $\text{P}^{3-} > \text{S}^{2-} > \text{Sc}^{3+} > \text{Ti}^{4+} > \text{Mn}^{7+}$.
- 1.52 $\text{Cs} < \text{Na} < \text{I} < \text{F} < \text{Ne}$.
- 1.53 a) P (y no S, ver teoría); b) Cu; c) Ca; d) Mg (y no Al, ver teoría); e) Al; f) Ar; g) W (y no Mo, ver seminarios 1.54 y 1.55).
- 1.54 La contracción de los lantánidos explica que los potenciales de ionización de los metales de la 2ª serie de transición sean menores que los de la 3ª serie. Al bajar de la 2ª a la 3ª serie, el radio permanece aproximadamente constante pero la carga nuclear efectiva crece.
- 1.55 Ver seminario anterior.
- 1.56 Ver teoría.
- 1.57 Porque al arrancar un electrón, los electrones que quedan son más atraídos por la carga nuclear al haber menos repulsiones (apantallamiento) entre ellos.
- 1.58 La segunda energía de ionización del sodio corresponde a un proceso en el que se arranca un electrón de una configuración de gas noble.
- 1.59 Ver tablas: a) Cl (¡atención!); b) Cl; c) S (¡atención!); d) S.
- 1.60 Ciertas: a), b), f), h), i). Falsas: c), d), e), g).

Soluciones a los problemas

- 1.1 $M_r = 63,547$.
- 1.2 $M_r = 12,01$.
- 1.3 a) Onda A: $\lambda = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, $\nu = 3,0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$,
onda B: $\lambda = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, $\nu = 1,5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$;
b) $t = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ s}$.
- 1.4 a) $\nu = 1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$; b) $\nu = 10 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$; c) $\nu = 6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.
- 1.5 $\lambda = 2,51 \cdot 10^3 \text{ \AA}$.
- 1.6 $\nu = 6,09 \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}$.
- 1.7 a) $\lambda = 656,3 \text{ nm}$. Aparecerá en el visible.
- 1.8 $E = 1320 \text{ kJ}$ para 1 mol de hidrógeno.
- 1.9 a) $\lambda = 2,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}$; b) $\lambda = 1,06 \cdot 10^{-34} \text{ m}$.
- 1.10 a) $\lambda = 1,23 \cdot 10^{-11} \text{ m}$; b) $\lambda = 1,18 \cdot 10^{-34} \text{ m}$.
- 1.11 a) $\lambda = 1,23 \cdot 10^{-9} \text{ m}$; b) $\lambda = 2,03 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. El neutrón (las distancias interatómicas son aprox. $2-4 \text{ \AA} = 2-4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)
- 1.12 $\nu = 1,53 \cdot 10^{-23} \text{ m s}^{-1}$
- 1.13 $6,43 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 6,43 \cdot 10^4 \text{ \AA}$.
- 1.14 $mv = 9,838 \cdot 10^{-31} \text{ kg m s}$; $\Delta mv = 5,27 \cdot 10^{-23} \text{ kg m s}$;
- 1.15 $\nu = 1,30 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.
- 1.16 $4,84 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ por átomo, 291 kJ por mol.
- 1.17 $9,94 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ por átomo, $59,9 \text{ kJ}$ por mol.