

3

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ATÓMOS



1. INTRODUCCIÓN

Breve reseña histórica

2. LA NATURALEZA DE LA LUZ

3. EL MODELO DE BOHR PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

Los espectros

Postulados de Bohr

4. EL MODELO ACTUAL

La mecánica cuántica

El concepto de orbital

Los orbitales y los números cuánticos

5. LOS ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS

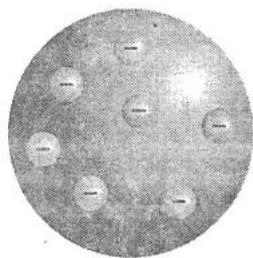
Atracciones y repulsiones

Configuraciones electrónicas

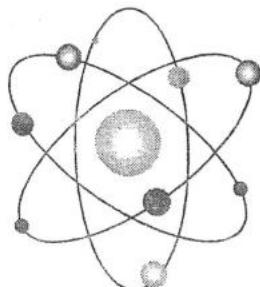
Configuración electrónica externa

1_INTRODUCCIÓN

En este capítulo nos ocuparemos de los distintos modelos que permitieron establecer la distribución de los electrones alrededor del núcleo atómico.



El modelo de Thompson



*Imagen del átomo planetario
(sin escala)*

Breve reseña histórica

Hacia fines del siglo XIX la física clásica, basada en la mecánica de Newton y en la teoría electromagnética de Maxwell, estaba sólidamente afianzada ya que explicaba satisfactoriamente los fenómenos físicos conocidos. Sin embargo, en esa época y especialmente durante las tres primeras décadas del siglo XX, se produjeron hechos tan trascendentes e imprevisibles en el mundo científico, que conmovieron los cimientos de la física clásica. En efecto, experiencias tales como la electrólisis, la conducción eléctrica en gases a baja presión, la radiactividad y los fenómenos espectroquímicos, constituyeron descubrimientos asombrosos. Los fenómenos se sucedían a un ritmo realmente vertiginoso.

Con el correr del tiempo, los científicos de la época se fueron dando cuenta de que el átomo no era una partícula tan simple como la imaginada por Dalton. En noviembre de 1895, al estudiar las propiedades de los rayos catódicos, **Wilhelm K. Roentgen** observó que al incidir un haz de electrones sobre las paredes de vidrio del tubo que utilizaba, se producía una radiación desconocida: los **rayos X**.

Al año siguiente, **Henri Becquerel** descubrió que las sales de uranio emitían espontáneamente ciertas radiaciones. Posteriormente, **Marie Skłodowska Curie** logró aislar el polonio y el radio que al igual que el uranio emitían radiaciones. Este fenómeno fue bautizado como **radiactividad**.

En diciembre del año 1900, **Max Planck** afirmó que para explicar los fenómenos relacionados con la emisión y la absorción de energía radiante por la materia, era necesario admitir que la energía debía ser emitida o absorbida en forma de minúsculos paquetes, que denominó **cuantos**.

En 1904, **J.J. Thomson** propuso el primer modelo atómico, imaginando al átomo como una esfera maciza cargada positivamente, en la cual se hallaban incrustados los electrones. Los colegas de Thomson lo llamaron el modelo del "budín de pasas", donde los electrones incrustados en la masa positiva representaban las pasas. Experiencias posteriores hicieron que este modelo fuera desecharo.

Un año después **Albert Einstein**, aplicando las ideas de Planck, logró explicar el fenómeno de la emisión de electrones producida por ciertas superficies metálicas irradiadas con luz visible o ultravioleta conocido como **efecto fotoeléctrico**.

En 1911 **Ernest Rutherford** revolucionó la física atómica, cuando, al hacer incidir un haz de partículas alfa sobre una delgada lámina de oro, descubrió que los átomos no eran compactos sino que en su mayor parte estaban vacíos. Entonces, propuso un modelo considerando al átomo como un sistema planetario en miniatura, con una diminuta región central cargada posi-

tivamente (núcleo) a cuyo alrededor giraban los electrones. Así nació el "modelo planetario". Si bien este modelo descansaba en sólidas bases experimentales, entraba en flagrante contradicción con algunos conceptos fundamentales de la física clásica.

En 1913, el danés **Niels Bohr**, aplicando las ideas de Planck y Einstein, propuso una interpretación para el modelo atómico planetario. Para ello, supuso que los electrones seguían determinadas trayectorias circulares alrededor del núcleo, en las que no emitían ni absorbían energía. Lamentablemente, con el correr de los años se fue haciendo claro que el modelo de Bohr no lograba explicar algunas cuestiones atómicas conocidas.

Posteriormente, **L. de Broglie** y **W. Heisenberg** demostraron que debía abandonarse la idea que el electrón giraba en órbitas bien definidas, para concluir que se mueve al azar en una región del espacio alrededor del núcleo.

En 1926, el físico austriaco **Erwin Schrödinger** consigue describir matemáticamente el movimiento aleatorio del electrón. Nace así una nueva teoría para interpretar los fenómenos atómicos: la **mecánica cuántica**. Esta teoría constituye el modelo más actualizado acerca de la estructura del átomo.

2 LA NATURALEZA DE LA LUZ

En el capítulo anterior hemos estudiado la composición del núcleo atómico. Ahora nos ocuparemos del comportamiento de los electrones alrededor del núcleo. Para ello, es conveniente analizar los hechos relacionados con la naturaleza de la luz ya que toda radiación luminosa está íntimamente ligada al movimiento de los electrones en el interior del átomo.

En general, los sistemas materiales intercambian energía con el medio que los rodea. Esto podemos comprobarlo cuando calentamos un cuerpo por encima de los 500°C. En estas condiciones, se pone de manifiesto la propiedad de los cuerpos de emitir energía en forma de radiación (**energía radiante**).

Así por ejemplo, si calentamos un trozo de metal, éste comienza a emitir una radiación que al principio percibimos en forma de calor. A medida que la temperatura aumenta, la radiación se torna visible, de color rojo, pasa luego por el naranja y alcanza un color blanco brillante (por encima de los 1500°C).

Diariamente estamos en contacto con las radiaciones. Por ejemplo, cuando tomamos sol, miramos televisión, sintonizamos un aparato de radio o nos sacan una radiografía. Existe una amplia gama de radiaciones, de la cual sólo una pequeña parte es percibida por nuestros ojos. Estas radiaciones visibles son las que conocemos comúnmente como **luz**.

Al propagarse por distintos medios materiales o al interactuar con la materia en los procesos de emisión o absorción, la luz produce diversos fenómenos de características peculiares. Por ejemplo, la luz se refleja en superficies pulidas y se propaga atravesando medios transparentes como el aire, el vidrio o el agua. Estos fenómenos dieron origen a varias teorías que intentaron explicar las propiedades de la luz.

En 1678, Christian Huygens, físico holandés, propone la teoría ondulatoria de la luz, considerando que es un fenómeno que se propaga en forma de ondas. Esta teoría interpretaba



La lamparita eléctrica consiste en una ampolla de vidrio que contiene un filamento de tungsteno y una mezcla de los gases nitrógeno y argón, para disminuir la vaporización del filamento que se produce a temperaturas elevadas. Al circular corriente eléctrica a través del filamento conductor, se eleva su temperatura hasta que se pone incandescente (3000°C) y emite una radiación luminosa visible blanca.

LA TEORÍA ONDULATORIA

En el apéndice de este capítulo se explican las características de las ondas y se definen sus parámetros:

λ : longitud de onda

v : frecuencia

EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

correctamente todos los fenómenos luminosos conocidos en la época.

Posteriormente, en 1864, James C. Maxwell propuso que la luz se propagaba en forma de ondas electromagnéticas. Para comprender la teoría ondulatoria, estudiaremos en qué consiste el movimiento ondulatorio. Existen fenómenos en los cuales una partícula en movimiento en un medio material, transmite su energía a las partículas que la rodean, confiriéndoles el movimiento. El fenómeno por el cual se propagan las vibraciones en un medio, constituye un movimiento ondulatorio y es representado mediante una onda.

Para aclarar este concepto, imaginemos que lanzamos una piedra sobre la superficie de un lago. A partir del punto en que cae la piedra, se forma una serie de ondulaciones concéntricas que se propagan por toda la superficie, constituyendo un movimiento ondulatorio. La perturbación producida en ese punto, es transmitida a toda la zona mediante la transferencia de energía, pero sin transporte de materia. Esto podemos verificarlo colocando un objeto que flote sobre el agua; veríamos que éste oscila verticalmente pero sin desplazarse.

Los procesos ondulatorios tienen dos propiedades fundamentales:

- Se producen con transporte de energía.
- No transportan materia.

De acuerdo con la teoría ondulatoria, *la luz es una perturbación que se propaga en forma de onda, por medio de la cual se transmite energía*.

La luz puede propagarse a través de cualquier medio material transparente (aire, agua, vidrio) e incluso en el vacío.

La velocidad de propagación de la luz está dada por la velocidad de la onda y varía según el medio en que se propaga. La velocidad de la luz en el vacío (c) es una constante universal y su valor, es:

$$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

Tomaremos este valor también para la velocidad de la luz en el aire ya que la diferencia con la velocidad de propagación en el vacío es muy pequeña.

Para las ondas luminosas, la velocidad de propagación es $v_p = c$ y sabiendo que $c = \lambda \times v$, la frecuencia de la radiación luminosa es:

$$v = c/\lambda$$

La naturaleza electromagnética de las ondas luminosas puede generalizarse a todos los tipos de radiaciones conocidas, que componen un amplio espectro que va desde las ondas de radio hasta los rayos gamma.

El conjunto de las radiaciones constituye el denominado **espectro electromagnético**, que se muestra en la Figura 3.1. Dentro de este espectro hay varios tipos de radiaciones que tienen nombres característicos. En particular, la luz comprende un estrecho rango de longitudes de onda, denominado **espectro visible**, que corresponde a las radiaciones que pueden ser detectadas por el ojo humano.

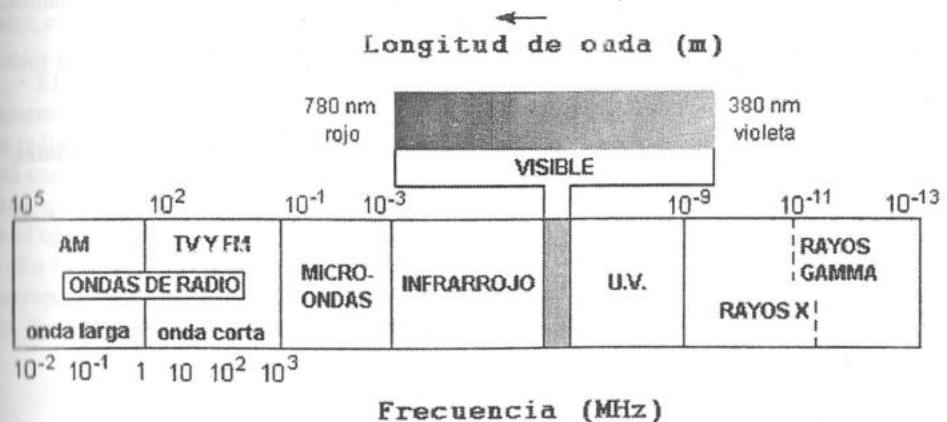


Figura 3.1: El espectro electromagnético, ordenado según los valores crecientes de las frecuencias. Los límites marcados entre las distintas radiaciones no son precisos, en particular, entre los rayos X y los rayos gamma.

A pesar de sus logros, la teoría electromagnética clásica no fue suficiente para explicar el fenómeno de la radiación emitida por ciertos cuerpos incandescentes. Todos los intentos de los científicos de fines del siglo XIX, habían fracasado. Así permaneció la situación, hasta que en 1900, Max Planck encontró la manera de resolver el problema.

Desde el punto de vista de la física clásica, se pensaba que la energía radiante era emitida por la materia en forma de flujo continuo. Para explicar la emisión de la radiación térmica, Planck postuló:

La energía radiante es emitida o absorbida por la materia de manera discontinua en pequeñas porciones o paquetes de energía.

A estos paquetes de energía, Planck los denominó **cuantos**. Para comprender mejor esta idea, imaginemos que la energía no es emitida en forma continua como sale el chorro de agua de una canilla, sino en forma intermitente como ocurre cuando la canilla gotea. Cada gota representa un cuanto. Así como la materia es de naturaleza discontinua, ya que está constituida por átomos, la radiación también lo es, al ser emitida en forma de cuantos. Siguiendo esta línea de pensamiento, se dice que la energía está **cuantizada**.

Teniendo en cuenta que la energía de la radiación aumenta con su frecuencia, Planck propuso que la energía de un cuanto (E) es directamente proporcional a su frecuencia:

$$E = h \nu$$

donde h es la constante de Planck (cuyo valor es $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \times \text{s}$), y ν es la frecuencia de la radiación.

LOS CUANTOS



De acuerdo con esta teoría, la energía sólo puede emitirse en un número entero de cuantos, es decir, en múltiplos de $h\nu$, como por ejemplo: $h\nu$, $2h\nu$ ó $5h\nu$.

Albert Einstein aplicó esta idea para explicar el efecto fotoeléctrico. Propuso la teoría fotónica de la luz basada en dos postulados:

- *La luz está constituida por pequeñísimas partículas elementales denominadas fotones, que se propagan a la velocidad de la luz.*
- *La energía de cada fotón (E_F) es la misma que la de un cuanto:*

$$E_F = h\nu$$

Donde ν es la frecuencia de la onda asociada al fotón.

Además, como $\nu = c / \lambda$, resulta:

$$E_F = hc/\lambda$$

De esta forma, Einstein puso de manifiesto la naturaleza dual de la luz, asociando al fotón (característica de partícula), una frecuencia (característica ondulatoria).

La explicación de ciertos fenómenos como los correspondientes a la óptica física, relacionados con la propagación de la luz en distintos medios, pone en evidencia su comportamiento ondulatorio. Sin embargo, otros fenómenos como la interacción de la luz con la materia, se explican por la existencia de los fotones luminosos.

Entonces, cabe preguntarse: ¿La luz es onda o partícula? Lo que sucede en realidad, es que no contamos con un modelo único satisfactorio para explicar todos los fenómenos de la radiación. Las cosas son lo que son y la luz es lo que es.

Para entender la naturaleza de la luz es necesario conciliar el carácter dual de las radiaciones, como ondas y partículas en forma simultánea. Debemos pensar que los comportamientos ondulatorios y corpuscular, constituyen dos aspectos de una misma realidad, que se manifiesta de distinta forma según el fenómeno que se produce.



LA QUÍMICA Y LA VIDA

LAS RADIACIONES

Como podemos observar en el espectro electromagnético (Figura 3.1), cada tipo de radiación abarca un intervalo de longitudes de onda cuyos límites no están bien definidos.

• **Las ondas de radio** son las de mayor longitud de onda y por lo tanto de menor frecuencia. Comprenden la zona de longitudes de onda que va entre los 60 km y los 0,30 m. Son empleadas en transmisiones de radio y televisión. Según sus frecuencias se las clasifica en: **amplitud modulada (AM)** con frecuencias entre

500 a 1600 KHz y **frecuencia modulada (FM)** cuyas frecuencias oscilan entre 80 y 120 MHz.



• **La radiación infrarroja** comprende la banda que se halla antes del extremo rojo del espectro visible, abarcando longitudes de onda entre 780 nm y 10^6 nm, aproximadamente. La radiación infrarroja, es invisible al ojo humano pero puede percibirse en forma de

calor, como ocurre con las estufas y calentadores eléctricos.

• El espectro visible abarca la región comprendida aproximadamente entre 380 nm y 780 nm, que corresponde al conjunto de las radiaciones que podemos ver y conocemos como luz. Esta zona está constituida por una serie de bandas de diferentes longitudes de onda, que pueden distinguirse por la percepción de color que registra el ojo humano.

En la Tabla se muestran las longitudes de onda en el vacío que corresponden a las distintas gamas de cada color de la luz visible. Los límites son aproximados.

Color	longitudes de onda (nm)
rojo	780 - 625
naranja	625 - 597
amarillo	597 - 575
verde	575 - 495
azul	495 - 450
índigo	450 - 435
violeta	435 - 380

La radiación solar está compuesta por 50% de infrarroja, 47% de visible y 3% de ultravioleta.

La luz blanca, que proviene del sol o de una lámpara incandescente, está constituida por una superposición de ondas de distintas longitudes de onda correspondientes a todos los colores del espectro visible. Es decir, es una luz policromática, donde cada color tiene una longitud de onda diferente:



La luz monocromática está compuesta por ondas de una única longitud de onda:



La luz coherente es aquella cuyas ondas tienen la misma amplitud y longitud de onda y viajan en fase. Es decir, sus máximos y mínimos coinciden:



• La radiación ultravioleta (UV) se sitúa aproximadamente en la zona entre los 380 y 10 nm, que sigue al extremo del violeta. A su vez, se subdivide en tres bandas características:

UV-A o cercanos (380 - 320 nm)

UV-B o medios (320 - 280 nm)

UV-C o lejanos (280 - 10 nm)

Las radiaciones de las franjas UV-B y especialmente UV-C, que son las más energéticas, son capaces de provocar serios daños en la piel y provocar alteraciones en animales y vegetales.

Es sabido que estos rayos ultravioletas provenientes del sol son capaces de producir irritaciones en los ojos, envejecimiento prematuro y serias quemaduras en la piel. Incluso con el transcurso del tiempo pueden causar algunas formas de cáncer cutáneo. Pueden causar mutaciones en animales y plantas a tal punto que la llegada a la tierra de toda la radiación UV proveniente del sol, haría muy difícil la vida en nuestro planeta. Por suerte para el hombre, existe el escudo protector de la "capa de ozono".

El ozono (O_3) es un gas que forma parte de la atmósfera en pequeñas proporciones, constituyendo la denominada capa de ozono. Se produce en la estratosfera (entre unos 20 y 40 km de altura) por la acción de los rayos U.V. provenientes del sol. Estas radiaciones aportan la energía suficiente para producir una serie de reacciones químicas.

En una primera etapa se produce la disociación de las moléculas de oxígeno en átomos libres. El oxígeno atómico producido reacciona a su vez con otra molécula de oxígeno para formar el ozono.

Esta capa de ozono atmosférico tiene una capacidad notable: absorbe la mayor parte de la fracción UV-B y UV-C, convirtiéndose en una especie de sombrilla gigante que protege a los organismos vivientes de los daños que producen tales radiaciones. ¡No la destruyamos! La radiación UV-A, que logra pasar, está dotada de suficiente energía para producir el bronceado de la piel e incluso quemarla. Si la exposición al sol es prolongada, pueden producirse daños mayores en la piel.

Las radiaciones ultravioletas presentan diversas aplicaciones como la fabricación de ciertas lámparas, utilizadas en algunos



lugares nocturnos (luz negra) o para la detección de billetes falsos. También es utilizada para producir los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia.

• Los rayos X son las radiaciones del espectro, con longitudes de onda que van desde unos 10 nm hasta 10 pm. Son muy penetrantes, por lo que tienen múltiples aplicaciones como en las radiografías.

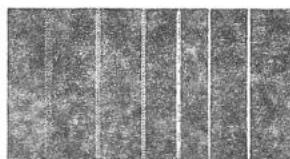
• Los rayos gamma son radiaciones electromagnéticas de gran energía generadas por procesos de emisión nuclear. Comprenden las radiaciones que están dentro del intervalo de longitudes de onda entre 100 a 0,001 pm. Son muy penetrantes y capaces de ionizar la

materia. Se utilizan, por ejemplo, para detectar fallas de materiales, para esterilización de materiales y para destrucción de células cancerosas (cobaltoterapia).

• Los rayos cósmicos provienen del espacio interestelar y corresponden a la interacción de protones con elevada energía cinética con moléculas de la atmósfera, originando una radiación compuesta por diversas partículas como muones, neutrones, electrones y fotones que llegan a la superficie terrestre en forma de "chaparrones" de partículas. Son de alta energía, muy peligrosos y corresponden a longitudes de onda menores que 0,001 pm.

3. EL MODELO DE BOHR PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

El estudio de los espectros atómicos fue una herramienta fundamental para el desarrollo de los modelos que intentaron explicar la distribución de los electrones alrededor del núcleo atómico.



espectro de líneas

Los espectros

Cuando un estrecho haz de luz blanca se hace incidir sobre un medio transparente como un prisma de vidrio, emerge descompuesto en sus colores constitutivos. Si a la salida del haz se coloca una pantalla, puede observarse en ella una gama continua de colores que va desde el rojo en un extremo hasta el violeta en el otro, como puede verse en la Figura 3.2.

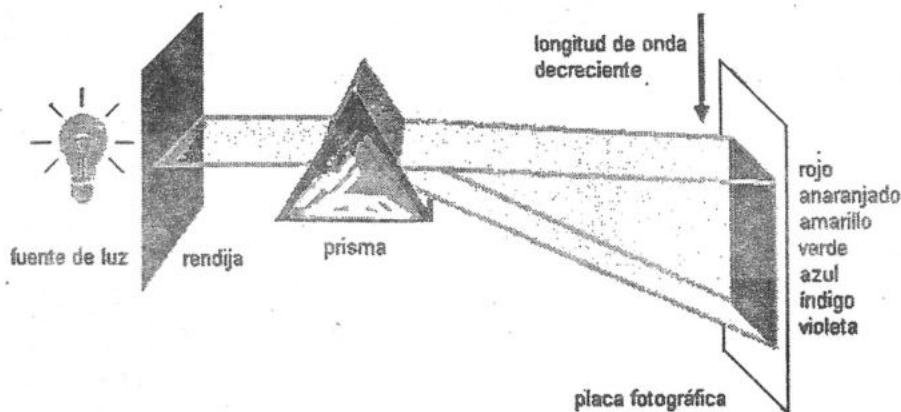


Figura 3.2: Espectro de emisión continuo

El proceso de descomposición de un haz luminoso en sus colores constitutivos se denomina dispersión y el conjunto de esos colores observados en la pantalla recibe el nombre de espectro. Este fenómeno se presenta en la naturaleza cuando se produce el arco iris, que es la dispersión que sufre la luz solar al atravesar zonas pobladas de pequeñas gotas de agua, suspendidas en la atmósfera.

Los espectros que se obtienen por la dispersión de la luz emitida por las sustancias, se denominan espectros de emisión. Pueden usarse para identificar a la sustancia emisora, de la misma

manera que una persona puede ser identificada por sus huellas digitales.

Los espectros producidos por átomos en estado gaseoso, están constituidos por líneas separadas entre sí y se denominan **espectros de líneas**. Son de particular interés, dado que suministran la mayor información acerca de la estructura del átomo. Por ejemplo, el espectro del átomo de hidrógeno presenta varias líneas en distintas regiones del espectro electromagnético, cuatro de las cuales están situadas en la zona visible.

Postulados de Bohr

Para establecer la estructura del átomo, en particular el movimiento de los electrones alrededor del núcleo, fue necesario crear un modelo coherente con los hechos experimentales. El modelo planetario de Rutherford, tan atractivo por su simplicidad, se derrumbaba por su contradicción con la teoría electromagnética. Además, esta teoría resultó insuficiente para explicar los espectros de emisión atómica.

Corría el año 1913, cuando Niels Bohr imaginó la manera de conciliar el modelo planetario con el hecho indiscutible que el átomo existe y es razonablemente estable. Así fue que encontró la clave:

- "*Es necesario admitir que el electrón en su movimiento no emite energía*", decía una y otra vez.
- ¡Pero contradice la teoría electromagnética!, le replicaban sus colegas.
 - Sí, respondía Bohr.
 - Entonces el electrón en su movimiento debe someterse a ella.
 - ¡No! "El átomo pese a todo, existe y es estable", repetía continuamente Bohr como única respuesta.

Entonces Niels Bohr lanzó su idea más audaz: "**En el mundo atómico no rigen las leyes de la física clásica**".

Combinando las ideas cuánticas de Planck y Einstein con leyes de la física clásica, propuso su nuevo y revolucionario modelo que explicó las líneas observadas en el espectro de emisión del átomo de hidrógeno.

Si bien este modelo ha sido superado por la teoría cuántica, lo estudiaremos como una transición para comprender esta teoría más compleja. El modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno, se basa en los dos postulados siguientes:

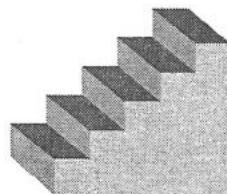
El electrón sólo puede moverse en algunas órbitas circulares (órbitas permitidas) en las cuales no emite ni absorbe energía.

Del análisis de este postulado surge que el electrón no puede circular por cualquier lugar del espacio que rodea al núcleo, sino describiendo algunas órbitas especiales en las cuales su **energía es constante**. Del mismo modo que en una escalera sólo podemos estar parados en algún peldaño, el electrón sólo puede estar en las órbitas permitidas y no en los espacios intermedios entre ellas.

Niels Bohr

Hijo de un profesor de fisiología de la Universidad de Copenhague, el danés Niels Bohr nació el 7 de octubre de 1885. Se doctoró en 1911 y estudió con J.J. Thomson. En 1913 llegó al laboratorio de Rutherford, donde publicó su teoría acerca de la estructura del átomo, mediante la cual predijo el color y tipo de luz que producirían diversos materiales. En 1922, se le otorgó el premio Nobel de Física. Falleció en Copenhague en 1962.

POSTULADO 1



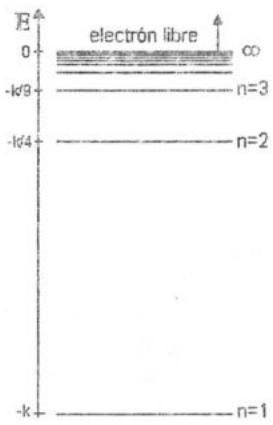


Figura 3.3: Diagrama de energía del electrón en el átomo de hidrógeno

Cada órbita permitida, está caracterizada por un número natural $n = 1; 2; 3; \dots$ denominado número cuántico principal.

Bohr determinó el radio (r_n) de cada una de esas órbitas, observando que aumenta con n . La primera órbita ($n=1$) es la de menor radio y por lo tanto la que está más cerca del núcleo.

Además, demostró que la energía del electrón (E_n) en cada órbita caracterizada por n , es constante y puede calcularse por la fórmula:

$$E_n = -K / n^2 \quad (1)$$

Donde $K = 2,18 \text{ aJ/e}$ (atoujoule/electrón) y n el número cuántico principal correspondiente a la órbita. De acuerdo con esta fórmula la energía sólo puede tomar una serie de valores negativos que indican que el electrón está ligado al núcleo.

Estos valores de la energía están representados en la Figura 3.3 y constituyen los llamados niveles de energía del electrón en el átomo de hidrógeno. Reemplazando en (1) n por el número 1, obtenemos $E_1 = -K$ que es el valor de la energía del electrón en la primera órbita. Para $n = 2$, obtenemos $E_2 = -K/4$; para $n = 3$, es $E_3 = -K/9$.

A medida que crece el valor de n , aumenta el radio de la órbita y la energía (E_n) toma valores cada vez menos negativos, aproximándose a 0 y la separación entre los niveles de energía es cada vez menor.

El electrón se encuentra normalmente en la primera órbita ($n = 1$), que corresponde al nivel de menor energía (E_1) y se denomina nivel fundamental. Decimos que el átomo se halla en su **estado fundamental**. Los otros niveles de mayor energía E_2, E_3, \dots , que corresponden a órbitas superiores ($n = 2; 3; \dots$), reciben el nombre de niveles excitados. Estas órbitas pueden ser ocupadas eventualmente por el electrón cuando recibe algún estímulo externo (como por ejemplo luz, o calor) que logra aumentarle su energía. Cuando el átomo se halla en este estado, decimos que está en **estado excitado**.

Para explicar la ubicación de las líneas espectrales observadas en el espectro de emisión del átomo de hidrógeno, Bohr debió recurrir a un segundo postulado referido a la emisión o absorción de energía:

El electrón sólo gana o pierde energía, cuando "salta" de una órbita permitida a otra, absorbiendo o emitiendo un fotón. La energía del fotón ($h\nu$) es igual a la diferencia entre las energías del electrón en los estados inicial (E_i) y final (E_f):

$$h\nu = E_i - E_f \quad (2)$$

Donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la onda asociada al fotón, que es propia del salto electrónico.

Cuando el átomo recibe un estímulo externo el electrón absorbe energía, pasando de la primera órbita a una superior. Cuando desaparece el estímulo pierde energía y cae espontáneamente a una órbita más cercana al núcleo, emitiendo un fotón luminoso de energía $h\nu$.

POSTULADO 2

Dado que el electrón pasa de una órbita de mayor energía a una de menor energía, E_i es mayor que E_f . Este proceso es de **emisión** y puede visualizarse en la Figura 3.4.

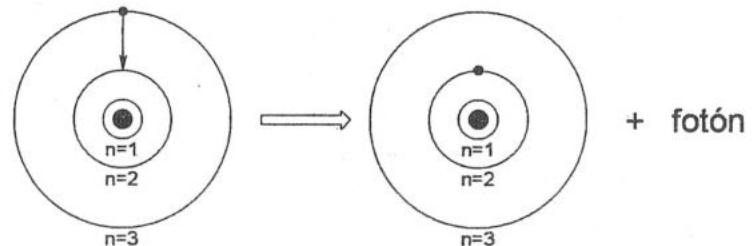


Figura 3.4: Salto de un electrón desde la tercera órbita hasta la segunda, emitiendo un fotón de energía $h\nu = E_3 - E_2$.

Según Bohr, en cada transición electrónica se emite un fotón de longitud de onda determinada, que origina una línea del espectro de emisión del átomo de hidrógeno.

La longitud de onda asociada al fotón emitido, puede determinarse teniendo en cuenta que $\nu = c / \lambda$, y reemplazando en la ecuación (2) resulta: $h c / \lambda = E_i - E_f$.

Si despejamos se obtiene:

$$\lambda = h c / (E_i - E_f)$$

Mediante esta fórmula, Bohr calculó las longitudes de onda de los fotones emitidos en las transiciones electrónicas, comprobando que coincidían con las obtenidas experimentalmente para el espectro del átomo de hidrógeno. De esta manera, mediante su modelo, pudo explicar satisfactoriamente las líneas que aparecen en dicho espectro.

En el apéndice de este capítulo se explica el espectro del átomo de hidrógeno.

4 _ EL MODELO ACTUAL

A pesar del éxito inicial del modelo de Bohr, fue insuficiente para explicar nuevos hechos experimentales. Una de las principales objeciones fue que sólo explicaba el espectro de emisión del átomo de hidrógeno y no los de los otros átomos. No obstante, el modelo de Bohr constituyó la base que permitió desarrollar la teoría atómica moderna.

Mediante la teoría fotónica, Einstein puso de manifiesto la naturaleza dual de la luz, asignándole a una partícula como el fotón una longitud de onda asociada a su movimiento. De esta manera establece el comportamiento del fotón como partícula y onda simultáneamente.

En 1924, el francés Louis De Broglie, supuso que este doble comportamiento no era una característica exclusiva de los fotones, sino de cualquier partícula material y enunció:

Toda partícula material (en movimiento) posee simultáneamente propiedades ondulatorias.

Estas ondas asociadas a cualquier partícula en movimiento se denominan **ondas de materia**. En realidad, las propiedades ondulatorias de la materia no las observamos en la vida cotidiana,

NATURALEZA ONDULATORIA
DE LA MATERIA

PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE



porque sólo se ponen de manifiesto en partículas subatómicas, como los electrones.

La afirmación de De Broglie fue confirmada experimentalmente en 1927 al observarse que los electrones pueden comportarse realmente como si fueran ondas (fenómeno de difracción).

El movimiento de las macropartículas, como por ejemplo una bola de billar, puede describirse por las leyes de la mecánica clásica de Newton. Pero esto no es así en el mundo atómico. De acuerdo con De Broglie, debemos convenir que los electrones no son partículas en el sentido clásico, como una piedra o una bola de billar.

Siempre que efectuamos una medición se produce una interacción con el objeto a medir, provocando algún cambio en la magnitud medida. Por ejemplo, cuando medimos la temperatura de un cuerpo, o la presión de un neumático, introducimos un ligero cambio en la observación. El termómetro absorbe calor modificando ligeramente la temperatura del cuerpo y el manómetro requiere el escape de algo de aire, disminuyendo la presión del neumático por el sólo hecho de medirla. Sin embargo, estos cambios son tan pequeños que son despreciables frente a la magnitud medida.

Se puede describir el movimiento de una bola de billar o de un automóvil, determinando al mismo tiempo la posición y la velocidad con una exactitud satisfactoria. ¿Pero qué sucede en el ámbito subatómico, como en el caso de los electrones? No hay un instrumento de medida más pequeño que el electrón y por lo tanto, cualquier medición sobre éste estaría afectada en forma significativa impidiendo su determinación exacta. Sería como si quisieramos medir la temperatura de una gota de agua con un termómetro. Por pequeño que fuese su bulbo, modificaría la temperatura de la gota.

Si pudiéramos detener por un instante al electrón, podríamos determinar su posición, pero nada sabríamos acerca de su velocidad. Por otra parte, si lográramos medir su velocidad, no podríamos fijar su posición. En resumen, es imposible determinar con exactitud ambas magnitudes al mismo tiempo. Estas ideas rondaban en la cabeza del científico alemán Werner Heisenberg, quien en 1927 enunció el principio de incertidumbre:

Es imposible conocer simultáneamente y con precisión, la posición y la velocidad de una micropartícula.

En otras palabras, cuanto mayor sea la exactitud con que se determina la posición de un electrón, tanto menor será la precisión con la que podrá medirse su velocidad y viceversa. Esto significa que no se puede describir su movimiento, a diferencia de lo que ocurre con la bola de billar.

El principio de incertidumbre impone otra limitación: hay que descartar la idea del movimiento de los electrones en trayectorias definidas con una velocidad determinada, como proponía el modelo de Bohr. Esta idea es reemplazada por el concepto de probabilidad de encontrar el electrón en una región determinada del espacio, alrededor del núcleo atómico.

La mecánica cuántica

Era necesario encontrar un nuevo modelo para describir el comportamiento de una micropartícula como el electrón, que a su vez tuviera en cuenta sus características ondulatorias. Esto llevó al físico austriaco Erwin Schrödinger, en 1926, a plantear una ecuación matemática muy compleja denominada **ecuación de ondas**. Su resolución brinda una información muy valiosa respecto de la probabilidad de encontrar al electrón en una pequeña región del espacio. Así surgió una nueva teoría para explicar los fenómenos que se producen en el mundo atómico: la **mecánica cuántica**. Esta teoría constituye el modelo más actualizado sobre la estructura del átomo.

Aplicaremos los principios de la mecánica cuántica al átomo de hidrógeno por ser el sistema atómico más simple, ya que sólo está formado por un protón y un electrón. La resolución de la ecuación de ondas, aún en este caso, es sumamente compleja. Por ello, sólo comentaremos los resultados que consideramos más importantes para nuestro estudio. Éstos son:

- Para la resolución de la ecuación de ondas es necesario introducir tres números enteros denominados **números cuánticos**, que se simbolizan con letras, de la siguiente manera:

n : número cuántico principal

l : número cuántico azimutal

m_l : número cuántico magnético

- Estos números sólo pueden tomar ciertos valores:

n puede ser cualquier número natural:

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

l puede tomar cualquier valor desde 0 hasta $n-1$

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

m_l puede variar desde - l hasta + l (incluyendo el 0).

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

- Los valores que puede tomar l dependen del valor de n y los de m_l a su vez, dependen del de l .

Además, hay un cuarto número, denominado número cuántico de spin (m_s), que si bien no surge de la resolución de la ecuación de ondas, es indispensable para describir el comportamiento del electrón. El número cuántico de spin sólo puede tomar estos dos valores:

$$m_s = \frac{1}{2} \text{ y } -\frac{1}{2}$$

- Al resolver la ecuación de ondas se obtiene que la energía total del electrón del átomo de hidrógeno sólo puede tomar los siguientes valores:

$$E_n = - K/n^2$$

1_ Sobre los números cuánticos

2_ Sobre la energía

3_ Sobre los estados cuánticos

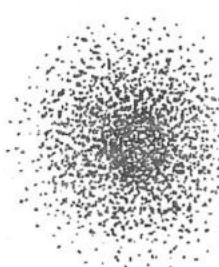
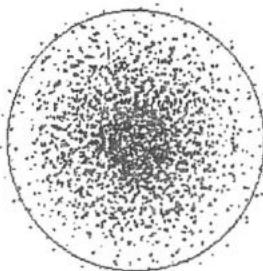


Figura 3.5 : nube electrónica



La nube electrónica encerrada por el orbital 1s

Donde n es el número cuántico principal y K una constante que depende de la carga y la masa del electrón. Cabe señalar que Bohr llegó a esta misma expresión mediante suposiciones arbitrarias, mientras que la mecánica cuántica la obtiene naturalmente como resultado de la resolución de la ecuación de ondas. Sin embargo, el aporte de Bohr en cuanto a la absorción o emisión de energía entre niveles, permanece inalterado en la mecánica cuántica.

- *Cada combinación de los tres números cuánticos n , l , y m_l caracteriza un estado cuántico del electrón en el átomo de hidrógeno.*

Los números cuánticos n y m_l se indican mediante números, mientras que el número cuántico l , se simboliza con letras, según:

valor de l	0	1	2	3	4	5
letra	s	p	d	f	g	h

Esto significa que el valor $l = 0$ se indica con la letra s; $l = 1$ con la letra p, $l = 2$ con la letra d y así sucesivamente.

El concepto de orbital

Puesto que la masa del núcleo es mucho mayor que la del electrón, supondremos que el núcleo del átomo de hidrógeno está inmóvil y que el electrón se mueve a su alrededor en forma aleatoria, de manera similar al movimiento de un insecto en torno a una lámpara encendida.

De acuerdo con el principio de incertidumbre no es posible describir la trayectoria del electrón. Debemos conformarnos con determinar la probabilidad de encontrarlo en cualquier región del espacio que rodea al núcleo. Pero esto no es suficiente para nuestra curiosidad, por lo cual intentaremos dar una imagen más concreta del átomo. Supongamos que pudiéramos tomar numerosas fotografías del electrón del átomo de hidrógeno en su estado fundamental. En cada fotografía veríamos un punto que indica la posición del electrón en ese instante. A primera vista observamos qué los puntos en todas las placas están distribuidos al azar. Sin embargo, si pudiéramos superponerlas y mirarlas así a trasluz, veríamos que los puntos se encuentran distribuidos con cierta regularidad con zonas más densas que otras, como se muestra en la Figura 3.5. Como cada punto representa la posición del electrón en un instante, al conjunto de todos esos puntos lo denominamos **nube electrónica**.

Las zonas donde hay mayor densidad de puntos corresponden a aquellas donde la probabilidad de encontrar al electrón es grande y las de menor densidad, a las zonas de baja probabilidad. En su conjunto, esta distribución de puntos forma una silueta regular semejante a una nube, con zonas de diferente densidad. Podemos imaginar de manera convencional a esta nube electrónica como la "forma del átomo".

La mecánica cuántica nos dice que el electrón puede encontrarse en cualquier región del espacio que rodea al núcleo, aunque la probabilidad de encontrarlo es distinta en un lugar que

en otro. Con el objeto de darles forma concreta a estas nubes, los químicos idearon el concepto de orbital.

Llamamos orbital a la región del espacio, alrededor del núcleo atómico, en la cual hay una alta probabilidad de encontrar al electrón.

Consideremos que esta probabilidad es del 95%. De esta forma, la mayor parte de la nube electrónica (el 95%), queda encerrada por una superficie de forma geométrica determinada. Debemos tener en cuenta que no se puede tomar el 100% de probabilidad, porque correspondería a todo el espacio y en consecuencia no tendríamos una forma determinada para el orbital.

Cada estado cuántico del electrón, dado por una combinación de los números cuánticos n , l y m_l , es representado por un orbital.

Los orbitales se designan mediante el número n y la letra correspondiente al l , sin tener en cuenta el número m_l . Así por ejemplo, a la combinación $n = 1; l = 0$ le corresponde el orbital 1s. A la combinación $n = 2; l = 1$, cualquiera sea el valor de m_l , le corresponde un orbital 2p.

En la Tabla 3.1 mostramos cómo se designan los distintos orbitales, correspondientes a las posibles combinaciones de los números cuánticos.

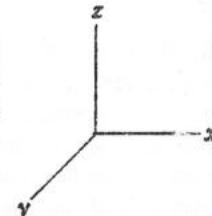
números cuánticos			orbital
n	l	m_l	
1	0	0	1s
2	0	0	2s
2	1	0	2p
2	1	1	2p
2	1	-1	2p
3	0	0	3s
3	1	0	3p
3	1	1	3p
3	1	-1	3p
3	2	0	3d
3	2	1	3d
3	2	-1	3d
3	2	2	3d
3	2	-2	3d

Tabla 3.1: Nombres de los orbitales según las combinaciones de los números cuánticos

En la última columna de la Tabla 3.1, podemos notar que para cada valor de n hay un único orbital de tipo s, tres orbitales de tipo p y cinco orbitales d. La diferencia se debe a los distintos valores que puede tomar m_l en cada caso.

De acuerdo con las ideas precedentes, asumiremos que el electrón del átomo de hidrógeno se encuentra en un orbital atómico de forma definida, en movimiento aleatorio y con energía determinada. Pero, ¿cuál es la forma de los orbitales? ¿son todos iguales? Para responder estas preguntas la mecánica cuántica se basa en la resolución de la ecuación de ondas. Nosotros nos limitaremos a interpretar los resultados.

Comenzaremos por describir la forma que tienen los orbitales del átomo de hidrógeno. Puesto que la nube electrónica ocupa un lugar en el espacio alrededor del núcleo atómico, la forma de los orbitales se representa en el espacio tridimensional. Para ello se utilizan tres ejes de coordenadas, perpendiculares entre sí, denominados x, y, z.



Como hemos visto, hay distintos tipos de orbitales que se designan según el valor del número cuántico l, con las letras s, p, d, f,...

Todos los orbitales s tienen forma esférica y sólo difieren en su tamaño.

La forma de los orbitales p es muy diferente a la de los s. Hay tres orbitales de tipo p, cada uno de los cuales tiene la forma de dos lóbulos esferoidales enfrentados y separados entre sí. Estos orbitales se diferencian por las distintas orientaciones que tienen en el espacio.

La forma de los orbitales d es más complicada de describir. Hay cinco orbitales d con formas diferentes. Cuatro de ellos están formados por cuatro lóbulos enfrentados de a pares perpendiculares entre sí, con distintas orientaciones en el espacio. El restante, tiene una forma aún más difícil de explicar y no lo trataremos aquí.

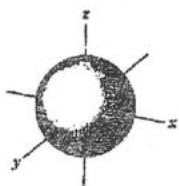
Los orbitales y los números cuánticos

Dado que los números cuánticos n, l y m_l caracterizan completamente un orbital atómico, analizaremos a continuación cada uno de ellos para el átomo de hidrógeno.

a) Número cuántico principal (n)

Recordando que la energía total del electrón del átomo de hidrógeno viene dada por la expresión $E_n = -K/n^2$, observamos que depende únicamente del valor de n. Luego, en el átomo de hidrógeno, cuando el electrón se halla en orbitales caracterizados por el mismo valor de n, tiene el mismo nivel energético. Por ejemplo, los electrones de los orbitales 2s y 2p tienen la misma energía. Lo mismo ocurre con los de los 3s, 3p y 3d, como se muestra en la Figura 3.6. Esto es válido sólo para el átomo de hidrógeno, pues, como veremos más adelante, para los átomos con más de un electrón la energía no depende únicamente del valor de n, sino también de l.

Por otra parte, n también está vinculado con la distancia promedio a la cual está el electrón respecto del núcleo. A un mayor valor de n le corresponde un mayor tamaño del orbital. Por ejemplo, el orbital 3s es de mayor tamaño que el 2s y que el 1s; el 3p es de mayor tamaño que el 2p.





En síntesis, decimos:

El número cuántico principal n caracteriza el nivel energético del electrón del átomo de hidrógeno y el tamaño del orbital atómico en que se halla.

b) Número cuántico azimutal (l)

Este número está relacionado con el movimiento del electrón alrededor del núcleo y determina la forma del orbital.

La forma geométrica del orbital está caracterizada por el número cuántico l .

Como hemos visto, los orbitales s ($l = 0$) son todos de forma esférica, los orbitales p ($l = 1$) tienen la forma de dos lóbulos esferoidales, separados entre sí y la forma de los orbitales d ($l = 2$) es más compleja.

c) Número cuántico magnético (m_l)

El número cuántico magnético m_l puede tomar $2l + 1$ valores. En la Tabla 3.1, podemos observar que estos $2l + 1$ valores corresponden a la cantidad de orbitales posibles.

- Para $l = 0$, (orbitales s) m_l toma un único valor (0), que nos indica que hay un solo orbital de tipo s, cuya orientación en el espacio es única. Como los orbitales s son esféricos, es claro que su forma es independiente de la posición que tengan en el espacio.
- Cuando l vale 1 (orbitales p), m_l tiene tres valores (-1, 0 y 1) que corresponden a tres orbitales p. Estos orbitales tienen la forma descripta, están orientados sobre los tres ejes de coordenadas y se designan: $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$.

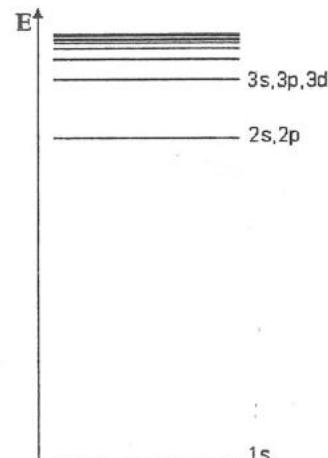
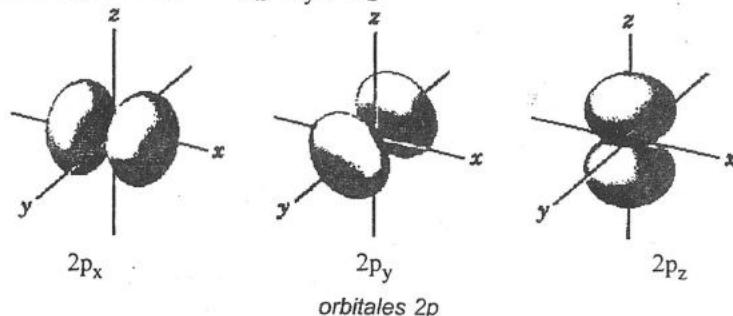
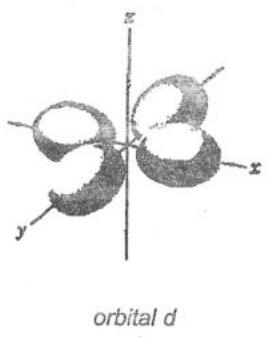


Figura 3.6: Energía del electrón en los orbitales del átomo de hidrógeno



- Para $l = 2$ (orbitales d) n vale 3 y m_l toma 5 valores (-2, -1, 0, 1, 2) que corresponden a los cinco orbitales d. Cuatro de ellos tienen la misma forma y distinta orientación en el espacio, mientras que el quinto tiene otra forma.

En resumen, el número cuántico magnético m_l determina la cantidad de orbitales de cada clase.

Finalmente, concluimos que los tres números cuánticos describen completamente un orbital atómico, a través de la energía, forma y orientación en el espacio.

d) Número cuántico de spin (m_s)

En 1925 Goudsmit y Uhlenbeck atribuyeron la aparición de líneas desdobladas en el espectro del átomo de hidrógeno a una característica intrínseca del electrón. En su momento, supusieron que el electrón debía tener un movimiento de rotación alrededor de su propio eje denominado spin, independiente de su movimiento de traslación. Para describir este supuesto movimiento introdujeron un cuarto número cuántico, denominado número cuántico de spin (m_s).

En 1928, el inglés P. Dirac, apoyado en la mecánica cuántica y la teoría de la relatividad confirmó esta hipótesis, encontrando que el número cuántico de spin sólo puede tomar dos valores: + $\frac{1}{2}$ y - $\frac{1}{2}$.

De todo lo expuesto, concluimos que para caracterizar completamente el movimiento del electrón en el átomo de hidrógeno es necesario conocer los valores de sus cuatro números cuánticos: n , l , m_l , y m_s .

5 LOS ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS

Atracciones y repulsiones

La mecánica cuántica ofrece una descripción completa y coherente de los hechos experimentales para sistemas simples monoelectrónicos, como el átomo de hidrógeno. Sin embargo, esto no es así para sistemas más complejos, como los átomos que tienen dos o más electrones (átomos polielectrónicos). En estos átomos, cada electrón se mueve en un campo generado por el núcleo y también por los otros electrones del sistema. Aquí debemos considerar las fuerzas de atracción electrón - núcleo y además las fuerzas de repulsión electrón - electrones. La resolución de la ecuación de ondas para estos sistemas es prácticamente imposible, y sólo se han obtenido soluciones aproximadas.

El modelo satisfactorio más simple para los átomos polielectrónicos es el de Hartree-Fock, conocido como de aproximación orbital, cuyas conclusiones más importantes son:

- *Los electrones individuales, no pueden considerarse como sistemas aislados, ya que interactúan con el núcleo y con los restantes electrones.*
- *El comportamiento de un electrón en el campo del núcleo y de los demás electrones, se describe por su nube electrónica, que es el orbital.*

- La energía que tiene cada electrón en el orbital se denomina **energía orbital** (ε).
- La nube electrónica total del átomo se considera resultante de la superposición de las nubes de cada electrón.
- La energía total del átomo es la resultante de las energías de todos los electrones.

Según este modelo, el comportamiento de los electrones en los átomos polielectrónicos puede describirse aproximadamente en forma semejante al del átomo de hidrógeno.

Asumiremos que el estado cuántico de cada electrón de un átomo complejo, puede describirse mediante el conjunto de sus cuatro números cuánticos n , l , m_l y m_s , que pueden tomar los mismos valores que en el átomo de hidrógeno.

El análisis de los espectros de emisión atómicos revela que, cuanto más electrones posee un átomo, mayor es el número de líneas que aparecen en su espectro. Es decir, en los átomos polielectrónicos el número de saltos electrónicos debe ser mayor que en el átomo de hidrógeno. Esto sugiere que para los electrones de estos átomos deben existir más niveles de energía permitidos que en el átomo de hidrógeno.

Debido a las interacciones entre los electrones, y la de ellos con el núcleo, resulta que la energía de un electrón en un nivel caracterizado por su número cuántico principal n , depende también de su número cuántico l . Es decir, la energía de los electrones de los átomos polielectrónicos (energía orbital) es función de n y de l .

Como para cada valor de n hay n valores de l ($0, 1, 2, \dots, n-1$), podemos considerar que cada nivel principal (caracterizado por n) se divide en n subniveles caracterizados por n y l . Así, para $n = 1$, hay un único subnivel correspondiente al orbital $1s$, para $n = 2$, hay dos subniveles que corresponden a los orbitales $2s$ y $2p$ y así sucesivamente.

La energía del electrón para un mismo valor de n , aumenta con l .

Por ejemplo, un electrón del orbital $3p$ ($n = 3, l = 1$), tiene mayor energía que uno del $3s$ ($n = 3, l = 0$).

Cuando un electrón está caracterizado por n y l decimos que está en el nivel n y subnivel l .

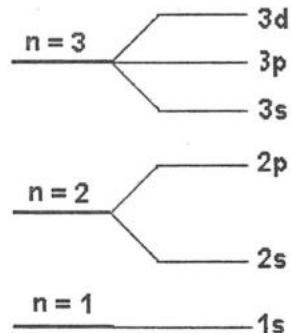
Los electrones que se hallan en orbitales de un mismo subnivel tienen la misma energía. Por ejemplo, los electrones de los tres orbitales $2p$, tienen la misma energía. Lo mismo ocurre con los electrones de los cinco orbitales d y con los de los siete orbitales f .

Para definir completamente el estado de un electrón en un átomo es necesario dar sus cuatro números cuánticos:

Número cuántico principal n

- Sólo puede tomar valores enteros positivos: $1, 2, 3, \dots$
- Está relacionado con el tamaño y la energía del electrón en un orbital.
- Todos los electrones de un átomo con el mismo valor de n pertenecen al mismo nivel.

NIVELES Y SUBNIVELES



niveles y subniveles

Número cuántico azimutal l

- Puede tomar solamente los valores entre 0 y $n - 1$.
- La forma geométrica del orbital está determinada por el número l .
- Todos los electrones de un átomo con el mismo valor de l pertenecen al mismo subnivel.

Número cuántico magnético m_l

- Sólo puede tomar valores enteros entre $-l$ y $+l$.
- Determina la cantidad de orbitales que hay en un subnivel ($2l + 1$).
- La orientación de los orbitales en un subnivel depende del número m_l .

Número cuántico de spin m_s

- Puede tomar los valores $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$.

Configuraciones electrónicas

A continuación veremos cómo se distribuyen los electrones en los átomos polielectrónicos.

Llamamos configuración electrónica de un átomo en su estado fundamental a la expresión que indica la ubicación de los electrones en los orbitales.

El estado fundamental del átomo es el de menor energía posible, de modo que cualquier otro estado tendrá mayor energía y decimos que es un estado excitado.

Para establecer la configuración (C.E.) electrónica de un átomo es necesario indicar los cuatro números cuánticos (n , l , m_l y m_s) de cada uno de sus electrones, ubicándolos en los orbitales correspondientes. Para ello, seguiremos el método de construcción ordenada, conocido por la palabra alemana *aufbau*, que significa construcción o desarrollo.

El procedimiento consiste en ubicar los electrones en un conjunto de orbitales análogos a los del átomo de hidrógeno, de acuerdo con las siguientes reglas:

1) Mínima energía de un átomo

Para escribir la configuración electrónica de un átomo polielectrónico, los orbitales utilizados para describir su estado fundamental deben ser tales que la energía del átomo en su conjunto (total) sea mínima.

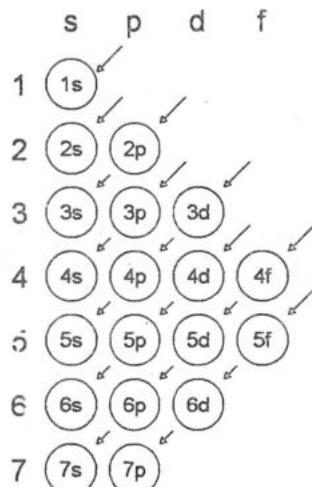


Figura 3.7: Regla de la diagonal

MÍNIMA ENERGÍA

En el estado fundamental del átomo, los electrones van ocupando los orbitales disponibles de manera tal que la energía total del átomo sea mínima.

Según esta regla, la configuración electrónica resultante de cada átomo es la que le da la menor energía y por lo tanto mayor estabilidad.

Mediante el análisis de los espectros atómicos se han confeccionado tablas, donde figuran las configuraciones electrónicas de los átomos de los distintos elementos. No obstante, cuando no se dispone de estas tablas, es posible establecer (aproximadamente) las C.E. mediante una

regla mnemotécnica, basada en resultados experimentales, llamada **regla de la diagonal**. Consiste en ubicar los orbitales de un mismo tipo en columna y en orden creciente del número cuántico n , como se muestra en la Figura 3.7. El orden en que los electrones de un átomo van ocupando los orbitales es el indicado por las flechas diagonales, comenzando desde arriba hacia abajo. Es decir, los orbitales se van ocupando según: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, etc. Esta regla presenta algunas excepciones, como en el caso del cromo ($Z = 24$), el cobre ($Z = 29$), la plata ($Z = 47$) y el oro ($Z = 79$).

Es importante señalar que esta regla sólo indica el orden en que se van ocupando los orbitales de un átomo polielectrónico, pero no establece el orden de energía orbital creciente.

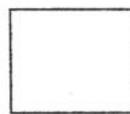
2) Principio de exclusión (Pauli)

En 1925, el físico austriaco Wolfgang Pauli, mediante el estudio de los espectros atómicos, estableció un principio que limita el número de electrones que puede admitir cada orbital.

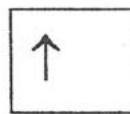
Un átomo, no pueden existir dos electrones con los mismos valores de sus cuatro números cuánticos

PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN DE PAULI

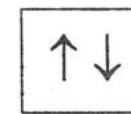
Dado que un orbital está caracterizado por los números cuánticos n , l , y m_l , un electrón allí ubicado tiene estos tres números iguales. En consecuencia, sólo podrá alojarse otro electrón siempre y cuando su número cuántico de spin sea distinto. Es decir, que como máximo un orbital puede contener dos electrones con distintos números cuánticos de spin. Esto puede visualizarse representando cada orbital mediante una caja en la que se ubican los electrones, indicados con flechas que apuntan en distinto sentido.



orbital vacío



orbital semiocupado
(un electrón)



orbital ocupado
(dos electrones)

El principio de exclusión también nos permite calcular el número máximo de electrones que puede haber en cada tipo de orbital (s, p, d, f, ...). Dado que por cada valor de l , hay $2l + 1$ orbitales y cada uno de ellos puede alojar a lo sumo 2 electrones, hay como máximo $2(2l + 1)$ electrones, como se muestra en el siguiente cuadro.

Tipo de orbital	Valor de l	Nº de orbitales	Nº máx. de electrones
s	0	1	2
p	1	3	6
d	2	5	10
f	3	7	14

En la Tabla 3.2 se detallan las combinaciones de los números cuánticos y el número máximo de electrones en los orbitales, para los cuatro primeros niveles. El número total de orbitales correspondiente a cada nivel es igual a n^2 , donde n es el número cuántico principal.

n	l	orbital	m_l	m_s	nº de orbitales (2l+1)	nº máximo de electrones $2(2l+1)$	nº máximo de electrones en el nivel $(2n^2)$	
1	0	1s	0	$\pm 1/2$	1	2	2	
2	0	2s	0	$\pm 1/2$	1	2		
	1	2p	1	$\pm 1/2$	3	6	8	
			0	$\pm 1/2$				
			-1	$\pm 1/2$				
	3	3s	0	$\pm 1/2$	1	2		
			1	$\pm 1/2$	3	6		
			0	$\pm 1/2$				
			-1	$\pm 1/2$				
	4	3p	2	$\pm 1/2$	5	10	18	
			1	$\pm 1/2$				
			0	$\pm 1/2$				
			-1	$\pm 1/2$				
		3d	2	$\pm 1/2$				
			1	$\pm 1/2$	5	10		
			0	$\pm 1/2$				
			-1	$\pm 1/2$				
			-2	$\pm 1/2$				
	5	4s	0	$\pm 1/2$	1	2	32	
			1	$\pm 1/2$	3	6		
			0	$\pm 1/2$				
			-1	$\pm 1/2$				
		4p	2	$\pm 1/2$	5	10		
			1	$\pm 1/2$				
			0	$\pm 1/2$				
			-1	$\pm 1/2$				
			2	$\pm 1/2$				
	6	4d	1	$\pm 1/2$	7	14	50	
			0	$\pm 1/2$				
			-1	$\pm 1/2$				
			-2	$\pm 1/2$				
		4f	3	$\pm 1/2$				
			2	$\pm 1/2$	7	14		
			1	$\pm 1/2$				
			0	$\pm 1/2$				
			-1	$\pm 1/2$				

Tabla 3.2: Números cuánticos, número de orbitales y número máximo de electrones para los cuatro primeros niveles.

Siguiendo las reglas precedentes, estamos en condiciones de establecer las configuraciones electrónicas de los átomos de los distintos elementos. Para ello, utilizaremos la notación: n^l , donde n es el número cuántico principal, l el número cuántico secundario expresado por la letra equivalente s, p, d, f, etc. y x el número de electrones que contiene el orbital correspondiente. Por ejemplo, la notación $1s^1$ indica que hay un sólo electrón ubicado en el orbital $1s$; la notación $2p^3$ significa que hay tres electrones ubicados en el orbital $2p$, etc.

A continuación mostraremos cómo se van ubicando los electrones uno por uno en los distintos orbitales, mediante los diagramas de cajas. Además, escribiremos las C.E. respectivas.

Comenzaremos por el átomo de hidrógeno ($Z = 1$) que contiene un único electrón para luego seguir progresivamente, por los átomos que contienen un electrón más que el anterior. Es decir, en orden creciente de los números atómicos.

De acuerdo con la regla de la diagonal, el único electrón del átomo de hidrógeno se ubica en el orbital $1s$, quedando los restantes orbitales vacíos.

Hidrógeno: $_1H$

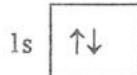


C.E: $1s^1$

La C.E. $1s^1$ significa que hay un electrón en el orbital $1s$.

El átomo que sigue es el de helio ($Z = 2$) que tiene dos electrones. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, el segundo electrón también se ubica en el orbital $1s$ y con distinto número cuántico de spin.

Helio: $_2He$



C.E: $1s^2$

La C.E. $1s^2$ significa que hay dos electrones en el orbital $1s$.

El átomo de litio ($Z = 3$) es el siguiente con tres electrones. Como el orbital $1s$ ya está completo con dos electrones, el tercer electrón se ubica, según la regla de la diagonal, en el orbital $2s$ comenzando a llenar el segundo nivel.

Litio: $_3Li$

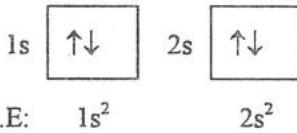


C.E: $1s^2 \quad 2s^1$

Aquí podemos observar que el átomo de litio tiene un electrón despareado en el orbital $2s$. La C.E. $1s^2 2s^1$ indica que hay dos electrones en el orbital $1s$ y un electrón en el $2s$.

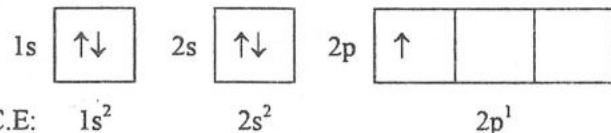
Seguimos con el berilio ($Z = 4$) cuyo cuarto electrón completa el orbital $2s$, con distinto número de spin.

Berilio: ${}_4\text{Be}$



El átomo de boro ($Z = 5$) que es el que sigue, siguiendo la regla de la diagonal, ubica su quinto electrón, en un orbital $2p$ del segundo nivel.

Boro: ${}_5\text{B}$



Ahora bien, el elemento que sigue es el carbono ($Z = 6$), por lo que debemos ubicar 6 electrones. El sexto electrón debe ubicarse en uno de los tres orbitales $2p$. ¿Completará el orbital $2p$ que ya contiene un electrón, u ocupará uno de los orbitales $2p$ que aún está vacío? Para responder estas preguntas necesitamos una tercera regla.

3) La regla de Hund

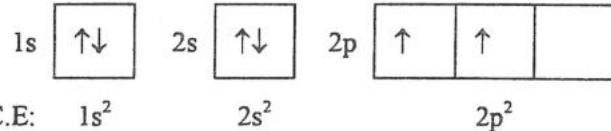
Esta regla indica cómo se van ubicando los electrones en los distintos orbitales de la misma energía.

REGLA DE HUND

En presencia de varios orbitales libres equivalentes, los electrones se ubican ocupando el máximo número de ellos y con el mismo valor de sus números cuánticos de spin.

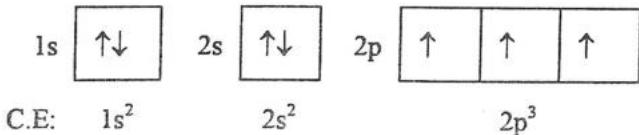
Esta situación sólo se puede dar cuando hay varios orbitales del mismo tipo como en los p, d, ó f (no en los orbitales s). De acuerdo con esta regla, el sexto electrón del átomo de carbono se ubicará en uno de los orbitales $2p$ libres y con el mismo spin que el electrón anterior, quedando ambos electrones desapareados.

Carbono: ${}_6\text{C}$

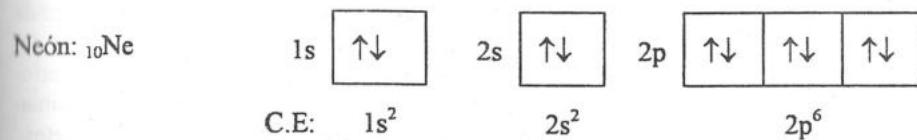


El siguiente elemento es el nitrógeno ($Z=7$), cuyo último electrón ocupará el último orbital $2p$ vacante, con el mismo sentido de spin. El átomo de nitrógeno tiene los tres electrones de los orbitales $2p$ desapareados.

Nitrógeno: ${}_7\text{N}$

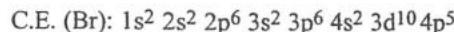


Los electrones de los átomos que siguen van llenando el orbital 2p con su número de spin opuesto, hasta llegar al **neón** ($Z = 10$), que completa el orbital 2p con 6 electrones.

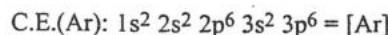


Como podemos observar, la C.E. del neón es: $1s^2 2s^2 2p^6$, es decir, se han completado todos los orbitales del segundo nivel con 8 electrones: 2 en el orbital 2s y 6 en el 2p. Esto sucede cada vez que llegamos a la configuración de un gas noble.

De esta manera, siguiendo las reglas mencionadas, se pueden escribir las C.E. de los demás elementos, teniendo en cuenta que los orbitales s pueden albergar como máximo 2 electrones, los orbitales p 6 electrones, los d 10 electrones y los f hasta 14 electrones. Por ejemplo, el **bromo** ($Z = 35$) tiene 35 electrones. Para escribir su C.E., se va sumando el número de electrones ubicados en los orbitales, siguiendo la regla de la diagonal, hasta llegar a 35. Luego, la C.E. del bromo es:



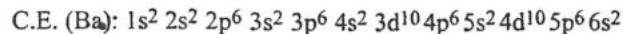
A medida que aumenta el número atómico del elemento, crece el número de electrones y la escritura de la C.E. se hace cada vez más extensa. Para simplificar la notación, suele escribirse la C.E. del gas noble precedente mediante su símbolo encerrado entre corchetes. Por ejemplo, el gas noble que precede al bromo en la Tabla Periódica es el **argón** ($Z = 18$), cuya configuración electrónica es:



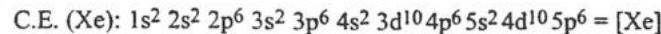
y reemplazando en la C.E. del bromo, obtenemos:



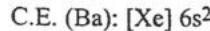
Análogamente, la C.E. del **bario** ($Z = 56$) es:



La C.E. del gas noble anterior, que es el **xenón** ($Z = 54$) es:



Reemplazando obtenemos:



Este procedimiento puede aplicarse para escribir la C.E. de cualquier elemento en forma simplificada.



Cap. 4

Configuración electrónica externa

Como veremos más adelante, hay una estrecha relación entre las propiedades químicas de un elemento y su configuración electrónica. En particular, los electrones más alejados del núcleo juegan un papel esencial en los procesos químicos, mientras que los de niveles interiores usualmente no intervienen. Por ello, es conveniente distinguir los electrones que están situados en los niveles internos, de los que pertenecen a los niveles más externos aún incompletos.

El conjunto del núcleo y los electrones que forman parte de los niveles internos, se denomina "core" (corazón) del átomo o centro atómico. Es decir:

$$\text{core} = \text{núcleo} + \text{electrones de niveles internos}$$

Los electrones del core de un átomo de un elemento, son los mismos que los del gas noble que le precede en la Tabla Periódica. Luego, la C.E. del core de un elemento, es la misma que la del gas noble anterior. Por ejemplo, la C.E. del core del bromo es la misma que la del argón, que es el gas noble precedente. Entonces, la C.E. del core del bromo es:

$$\text{C.E. (core Br)} = [\text{Ar}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

La configuración electrónica de los electrones pertenecientes a los niveles más externos (fuera del core), constituye la **configuración electrónica externa (C.E.E.)** de un elemento.

Como regla para determinar la C.E.E. de un elemento, se escribe su C.E. en forma simplificada y luego se elimina la C.E. del core y los orbitales d o f intermedios que están completos, con 10 y 14 electrones respectivamente.

Por ejemplo, para el bromo:

- La C.E. del bromo en forma simplificada es: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$
- Se elimina la C.E. del core y resulta: $4s^2 3d^{10} 4p^5$
- Se eliminan los orbitales d o f intermedios completos, en este caso el d^{10} , obteniendo: $4s^2 4p^5$

Luego, la C.E.E. del bromo es: $4s^2 4p^5$.

En la tabla siguiente se muestran varios ejemplos.

Elemento	Z	C.E. simplificada	C.E. del core	C.E.E.
potasio (K)	19	$[\text{Ar}] 4s^1$	$[\text{Ar}]$	$4s^1$
titanio (Ti)	22	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$	$[\text{Ar}]$	$4s^2 3d^2$
bromo (Br)	35	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$	$[\text{Ar}]$	$4s^2 4p^5$
cadmio (Cd)	48	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10}$	$[\text{Kr}]$	$5s^2 4d^{10}$
xenón (Xe)	54	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^6$	$[\text{Kr}]$	$5s^2 5p^6$
bismuto (Bi)	83	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$	$[\text{Xe}]$	$6s^2 6p^3$

EJERCICIOS

Dadas las siguientes afirmaciones indicar si son verdaderas o falsas.

- a) Cuando el electrón de un átomo de hidrógeno cae desde el tercer nivel energético al primero:
 - i) emite una radiación cuya longitud de onda es mayor que si cae desde el segundo nivel al primero.
 - ii) emite un fotón cuya energía es $2hv$.
- b) Cuando el electrón gira en la tercera órbita cede más energía que cuando gira en la primera.

Construir un gráfico indicando todas las transiciones posibles correspondientes a las líneas espectrales del átomo de hidrógeno, si los electrones ocupan los cinco primeros niveles excitados.

Escribir las configuraciones electrónicas y las C.E.E. de los siguientes elementos:

- a) Na
- b) Cl
- c) $^{34}_{34}T$
- d) Kr
- e) $^{40}_{40}X$

Dado el $^{80}_{35}Br$, indicar:

- a) la composición nuclear.
- b) la configuración electrónica.
- c) el número de electrones del nivel más externo.
- d) el número cuántico principal y el azimutal del último electrón de la C.E.
- e) el número de electrones desapareados.

Indicar para el Fe ($Z = 26, A = 56$):

- a) el número de protones, neutrones y electrones.
- b) la configuración electrónica.
- c) la configuración electrónica externa.
- d) el número de electrones desapareados.

Indicar a qué elementos corresponden las siguientes C.E.

- a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
- b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^9 4s^2 3d^2$
- c) $[Kr]5s^2$
- d) CEE: $4s^2$

Indicar cuáles de las siguientes configuraciones electrónicas están escritas en forma incorrecta.

- a) $1s^2 2s^2 2p^6$
- b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3$
- c) $1s \boxed{\uparrow\downarrow} 2s \boxed{\uparrow\downarrow} 2p \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{} \boxed{} \dots$
- d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
- e) $1s \boxed{\uparrow\downarrow} 2s \boxed{\uparrow\downarrow} 2p \boxed{\uparrow} \boxed{\downarrow} \boxed{} \dots$

8 Dadas las siguientes afirmaciones, indicar si son verdaderas o falsas.

- a) Para caracterizar completamente un electrón de un orbital 3p es suficiente conocer el valor de su número cuántico de spin.
- b) El número cuántico n de un electrón del orbital 3d es 4.
- c) Los dos últimos electrones de la C.E. del carbono sólo difieren en el valor del número cuántico m_l .
- d) La C.E.E. del elemento cuyo isótopo ^{37}X que tiene 20 neutrones en su núcleo es: $3s^2\ 3p^5$.
- e) Los tres orbitales 2p sólo difieren en el valor de su número cuántico m_l .
- f) La C.E. del elemento X cuyo isótopo ^{22}X tiene 12 neutrones en su núcleo, es $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$.

9 Determinar la C.E.E. del elemento X, sabiendo que forma con el azufre un compuesto molecular SX_3 y que el número total de protones de una molécula del compuesto es 40.

10 Una molécula del compuesto XE_3 tiene en total 36 electrones. Determinar la C.E. del elemento E, sabiendo que la de X termina en $4p^3$.

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

- 4 a) 35 p y 45 n b) [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$ c) 7 d) n = 4 y l = 1 e) 1
- 5 a) 26 p, 30 n y 26 e b) [Ar] $4s^2\ 3d^6$ c) $4s^2\ 3d^6$ d) 4
- 6 a) Mg b) Ti c) Sr d) Ca
- 7 b) c) e)
- 8 a) F b) F c) V d) V e) V f) V
- 9 $2s^2\ 2p^4$
- 10 $1s^1$

APÉNDICE DEL CAPÍTULO 3

Características de las ondas

En general, se pueden distinguir dos tipos de ondas: las mecánicas y las electromagnéticas. Las ondas mecánicas como las ondas de agua o las que se producen al pulsar una cuerda, necesitan la presencia de un medio material para propagarse. En cambio, las ondas electromagnéticas como la luz, los rayos X, o las ondas de radio, no requieren de un medio para propagarse, ya que pueden hacerlo también en el vacío.

Las ondas se representan mediante funciones sinusoidales que dependen del espacio y del tiempo. En la Figura 3.8 representamos una función sinusoidal en un tiempo determinado, como si fuera una fotografía.

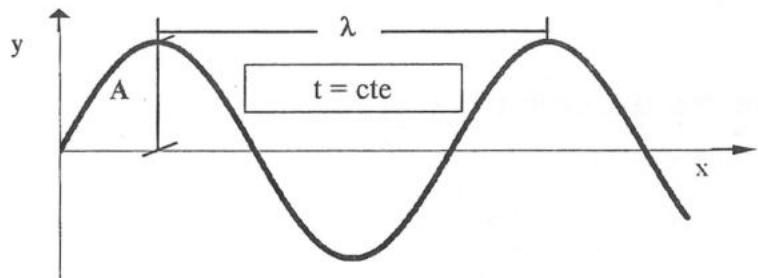


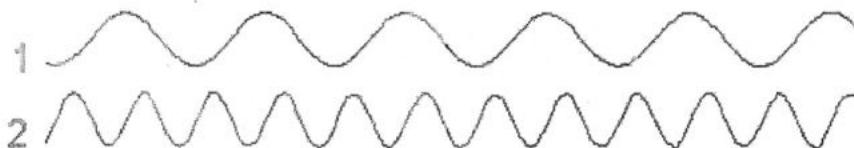
Figura 3.8: Representación de una onda en un instante, en función de la distancia a un punto determinado.

Las ondas se caracterizan por los siguientes parámetros:

- **Amplitud (A):** es la máxima extensión vertical de la onda.
- **Longitud de onda (λ):** es la distancia entre dos máximos sucesivos de la onda, en un instante dado.
- La unidad utilizada actualmente para medir la longitud de onda es el nanometro:
 $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$ (ver Tabla 2 del Apéndice del Capítulo 1).
- **Frecuencia (v):** es el número de oscilaciones completas (ciclos) de la onda, por unidad de tiempo. Se expresa en número de ciclos/segundo, o sea, en inversa de segundo (1/s). En el sistema SI, la unidad utilizada es el Hertz (Hz) que corresponde a la inversa de segundo (ver Tabla 3, Apéndice Capítulo 1.). Es decir:

$$1\text{ Hz} = 1/\text{s} = \text{s}^{-1}$$

Representación en función del tiempo de dos ondas de igual amplitud. La onda 2 tiene mayor frecuencia que la onda 1.



- **Velocidad de propagación (v_p):** es el camino recorrido por un punto determinado de la onda en la unidad de tiempo. La velocidad de la onda depende del medio material por el cual viaja; es decir, toma distintos valores según se propague en el vacío, en el agua, en el vidrio, etc.

La velocidad de propagación de la onda está dada por el producto de su longitud de onda y su frecuencia.

$$v_p = \lambda \times v$$

El espectro del átomo de hidrógeno

Los espectros de líneas son los que nos suministran mayor información acerca de la estructura del átomo. De la misma manera que una persona puede ser identificada por sus huellas digitales, los espectros de emisión constituyen una señal de identidad que revelan a la sustancia emisora de la radiación. Este hecho nos sugiere que los espectros de emisión están íntimamente relacionados con la estructura de los átomos presentes en la sustancia emisora. Esto hace de la espectroscopía una herramienta muy eficaz para la investigación de la estructura de la materia. Es de particular interés la información que nos brinda el estudio del espectro de líneas que produce el átomo de hidrógeno.

Cuando a un tubo de descarga que contiene gas hidrógeno a baja presión, se le suministra energía eléctrica, aparece la emisión de una radiación de color rosa intenso. En estas condiciones, la energía suministrada es suficiente para producir la disociación de las moléculas de hidrógeno en sus átomos:



Por consiguiente, la radiación emitida es debida a los átomos de hidrógeno. Si un estrecho haz de esta radiación es dispersado por un prisma, (Figura 3.9) se obtiene sobre una pantalla o una película fotográfica, un espectro que consiste en una serie de líneas de colores nítidos, característico del átomo de hidrógeno en estado gaseoso.

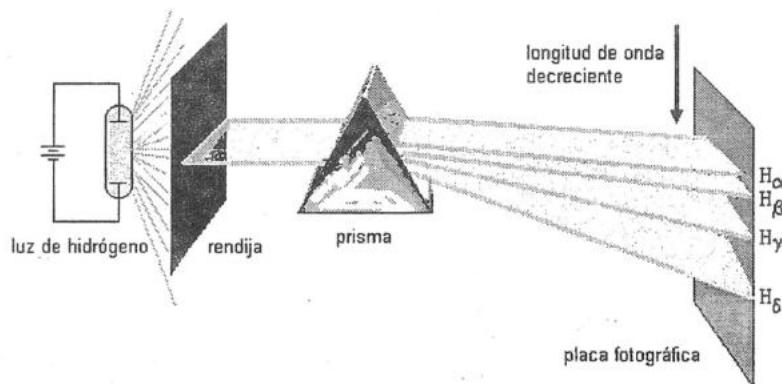


Figura 3.9: Espectro de emisión del átomo de hidrógeno.

En la película puede observarse que aparece un conjunto de líneas del espectro visible del átomo de hidrógeno. En 1885 el físico suizo J.J. Balmer encontró que en la zona visible de este espectro sólo aparecen cuatro líneas a las que designó H_α , H_β , H_γ y H_δ . Además, halló otras líneas situadas en el ultravioleta cercano.

LAS LINEAS DE BALMER

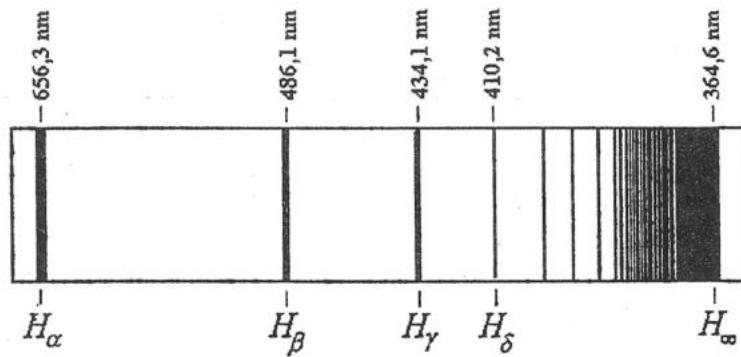


Figura 3.10: Se muestra una fotografía del espectro del átomo de hidrógeno. En ella aparecen un conjunto de líneas que corresponden a longitudes de onda bien determinadas en el visible y ultravioleta cercano.

Cada línea corresponde a una longitud de onda y color determinados. Así, H_α de longitud de onda 656,3 nm corresponde al color rojo del espectro, H_β de 486,1 nm al verde, H_γ de 434,1 nm al azul y H_δ de 401,2 nm al violeta y así sucesivamente. Como podemos observar en la Figura 3.10, las líneas se van acercando entre sí a la vez que sus intensidades disminuyen, hasta alcanzar el límite de la serie para $\nu = 364,6$ nm (H_∞). El conjunto de todas estas líneas constituye la llamada serie de Balmer.

Analizando la posición de estas líneas, Balmer descubrió que no estaban situadas al azar, sino formando una serie cuyas longitudes de onda podían ser calculadas mediante una fórmula empírica. Lo asombroso de este hallazgo fue que los valores obtenidos a partir de esta fórmula concordaban notablemente con los medidos en el espectro. ¿Podría ser esto casual? ¿Sería posible deducir esta fórmula teóricamente? Años después, Niels Bohr dio la respuesta.