

## TEMA 2: ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS

- 2.1 *Los átomos polielectrónicos.*
- 2.2 *Modelo de la aproximación orbital.*
- 2.3 *Penetración y apantallamiento. Constantes de apantallamiento.*
- 2.4 *Funciones de onda hidrogenoides modificadas.*
- 2.5 *Configuraciones electrónicas.*
- 2.6 *La Tabla Periódica de los Elementos Químicos y las configuraciones electrónicas.*
- 2.7 *Regularidades en las configuraciones electrónicas.*

### 2.1 Los átomos polielectrónicos.

- Un átomo **polielectrónico** es aquél que tiene más de un electrón.
- En un átomo con un sólo electrón, en el que se considera al núcleo fijo en el origen de coordenadas, la ecuación de Schrödinger depende de las tres coordenadas, cartesianas o esféricas, del electrón. En un átomo polielectrónico de N electrones, la correspondiente ecuación de Schrödinger contiene 3N coordenadas, tres por cada uno de los electrones presentes en el átomo.
- La ecuación de Schrödinger de un átomo polielectrónico debe tener en cuenta la atracción coulombiana del núcleo hacia todos y cada uno de los electrones, así como las repulsiones de cada uno de los electrones hacia todos los restantes.
- La complejidad de un sistema de esta naturaleza hace inviable la solución analítica de las ecuaciones de Schrödinger correspondientes a estos átomos. No puede resolverse analíticamente la ecuación de Schrödinger ni siquiera para el átomo de helio.

### 2.1 Modelo de la aproximación orbital.

- El modelo aproximado que se utiliza para describir las propiedades de los electrones en los átomos se denomina **aproximación orbital o método del orbital**.
- En este modelo se supone que las funciones de onda de un átomo polielectrónico pueden escribirse como el producto de N funciones de onda, una por cada uno de los electrones presentes en el átomo.

$$\Psi = \Psi(r_1) \cdot \Psi(r_2) \cdot \Psi(r_3) \cdots \Psi(r_N)$$

- Esta aproximación sería correcta si los electrones fueran independientes uno de otro; es decir, si no interaccionaran entre ellos.

- En el modelo de la aproximación orbital, el problema de cuantificar las repulsiones interelectrónicas se simplifica de la siguiente manera:
  - Se supone que un electrón particular se encuentra sometido a la atracción del núcleo de carga  $+Ze$ , y a la repulsión global de los  $Z - 1$  electrones restantes.
  - Por otra parte, se supone que la distribución espacial de estos  $Z - 1$  electrones restantes es de simetría esférica, y por tanto, asimilable a una sola carga negativa formalmente localizada en el núcleo
- Con estas hipótesis, un electrón particular (al igual que el electrón del átomo de hidrógeno, o de los átomos hidrogenoides) se encuentra sometido a la acción de un campo de fuerzas centrales generado por la carga positiva  $+Ze$  del núcleo, y a una carga negativa resultante del efecto de los  $Z - 1$  electrones restantes. El problema radica en la evaluación cuantitativa de esta carga negativa.
- Si todos y cada uno de los electrones estuvieran distribuidos sobre superficies esféricas concéntricas sería fácil calcular la carga efectiva a la que se encuentra sometido un electrón particular. De esta manera, el electrón más externo de un átomo de  $N$  electrones (número atómico  $Z = N$ ) estaría sometido a un campo de fuerzas centrales generado por  $Z - (Z - 1)$  cargas positivas. El problema de evaluar la carga negativa equivalente a los restantes electrones se complica debido a las complejas distribuciones espaciales que presentan las funciones de onda hidrogenoides.
- Por definición, la **carga nuclear efectiva**,  $Z_{efectiva}$ , que actúa sobre un electrón particular se escribe de la siguiente forma:

$$Z_{efectiva} = Z - \sigma$$

en donde  $Z$  es la carga nuclear real del átomo (número de protones), y  $\sigma$  es la llamada **constante de apantallamiento** que cuantifica el efecto del resto de electrones.

- Para utilizar las funciones de onda hidrogenoides en los átomos polielectrónicos, y dentro de la aproximación orbital, sólo se debe reemplazar  $Z$  por  $Z_{efectiva}$ . El número atómico  $Z$  sólo aparece en la parte radial de las funciones de onda hidrogenoides; en consecuencia, sólo éstas se modifican en la aproximación orbital. Las partes angulares no se modifican debido a la hipótesis de considerar las repulsiones interelectrónicas de simetría esférica.

### 2.3 Penetración y apantallamiento. Constantes de apantallamiento.

- El orbital  $2s$  es **penetrante** respecto del  $1s$ . Para un electrón  $2s$ , el **efecto pantalla** del electrón  $1s$  no será nunca igual a una carga  $-1$ , sino menor en valor absoluto.
- Cuanto más elevado es el número cuántico  $n$  de un orbital particular, mayor número de máximos relativos presenta la parte radial de la función de onda correspondiente; en consecuencia, su comportamiento es más penetrante. Se aprecia que el efecto pantalla de un electrón  $1s$  respecto de un electrón  $2p$  (menos penetrante) es más acusado que para el electrón  $2s$  (más penetrante). Se dice que el electrón  $2p$  está más apantallado por el electrón  $1s$  que el electrón  $2s$ .

### Constantes de apantallamiento.

- **J. C. Slater** propuso una serie de reglas para evaluar el efecto pantalla del resto de electrones hacia un electrón determinado, en un átomo polielectrónico.
- Para un electrón *1s*, la carga nuclear efectiva aumenta al aumentar el número atómico del elemento, en correspondencia con el lógico aumento de la carga nuclear real. La diferencia entre la carga nuclear efectiva y la carga nuclear real de un electrón *1s* es pequeña, como corresponde a electrones muy internos y poco apantallados.
- La constante de apantallamiento de un electrón *1s* de los primeros elementos de la tabla es aproximadamente igual a la que se observa en el átomo de He (0,31), lo que demuestra la pequeña influencia de los electrones externos sobre los electrones más internos *1s*. Esta constante de apantallamiento aumenta ligeramente en los últimos elementos de la tabla, los cuales tienen un mayor número de electrones externos que son cada vez más penetrantes.
- La diferencia entre la carga nuclear real y la efectiva es muy grande en aquellos electrones más externos y muy apantallados (*3s*, *3p*, ... cte).
- El aumento de la carga nuclear efectiva que se observa con el aumento del número atómico, en un determinado tipo de electrón (*1s*, *2s*, *2p*, ... cte.), es una constante que se repite en todas las columnas de la tabla; de todas maneras, el aumento es menos apreciable para aquellos electrones más externos (*3p*) y, por tanto, más apantallados.
- En los elementos B a Ne, la carga nuclear efectiva del electrón *2p* es menor que la del electrón *2s*, a pesar de tratarse de electrones correspondientes al mismo nivel  $n = 2$ . Este comportamiento se explica por el hecho de que estos electrones son los más externos de estos átomos y de que el orbital *2s* es más penetrante y está menos apantallado que el orbital *2p*.

### 2.4 Funciones de onda hidrogenoides modificadas.

- Dentro de la *aproximación orbital*, las funciones de onda hidrogenoides se modifican por sustitución de la carga nuclear real,  $Z$ , por la carga nuclear efectiva,  $Z_{efectiva}$ . Análogamente, la energía de los niveles hidrogenoides se transforma en:

$$E = -R \frac{Z_{efectiva}^2}{n^2}$$

- Para el átomo de hidrógeno, todos los estados orbitales con el mismo número cuántico principal  $n$  tienen la misma energía. El nivel  $n = 1$  no es degenerado, el nivel  $n = 2$  es cuatro veces degenerado, el nivel  $n = 3$  es 9 veces degenerado, etc.
- Para los átomos polielectrónicos se hace patente la pérdida de degeneración del nivel  $n = 2$  y sucesivos. Así los orbitales *2s* y *2p* ya no tienen la misma energía, y al igual ocurre con los *3s*, *3p* y *3d*, y así sucesivamente.
- La energía de todos los niveles se hace cada vez más negativa al aumentar la carga nuclear; es decir los orbitales se hacen progresivamente más estables, también se observa la pérdida de degeneración de los orbitales.
- Debido a las complejas relaciones entre el carácter penetrante y el efecto pantalla de las funciones de onda hidrogenoides, ciertos niveles pueden invertir su orden lógico. Es lo que ocurre con el nivel *3d* y *4s* en los elementos de número atómico situado alrededor de 20.

## 2.5 Configuraciones electrónicas.

- En un átomo polieletrónico los distintos electrones van ocupando los diferentes orbitales en orden creciente de energías. Primero se ocuparán los de menor energía, y sucesivamente todos los demás. Esta regla de ocupación de los orbitales en un átomo polieletrónico se conoce como **principio de construcción**, (en inglés *Bulding-up*, y en alemán *Aufbau*).
- El estado de un electrón en un átomo se define por medio de cuatro números cuánticos: tres de ellos,  $n$ ,  $l$  y  $m_l$ , definen su estado orbital; el cuarto,  $m_s$ , su estado de spin.
- El **principio de exclusión de Pauli** establece que: en un átomo polieletrónico no pueden haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales.
- En un mismo orbital sólo pueden estar localizados dos electrones con diferente estado de spin. Familiarmente se dice que en un orbital "cabem" dos electrones con spines opuestos o *apareados* ( $\uparrow\downarrow$ ).
- Para resolver la indeterminación que representa la colocación de dos electrones en tres orbitales degenerados se utiliza la llamada *regla Hund*:

“Cuando varios electrones ocupan orbitales degenerados, lo hacen, en lo posible, ocupando orbitales diferentes y con los spines *desapareados* o paralelos ( $\uparrow\uparrow$ ).”

- La regla de Hund es una consecuencia de un efecto mecano-cuántico denominado **correlación de spin**. Según este efecto, dos electrones con spines paralelos ( $\uparrow\uparrow$ ) tienden a ocupar sendas regiones del espacio separadas entre sí (distintos orbitales), al objeto de minimizar las repulsiones entre ellos. Por el contrario, dos electrones con spines apareados o antiparalelos ( $\uparrow\downarrow$ ) pueden ocupar la misma región del espacio (principio de exclusión de Pauli).
- Una configuración electrónica en el estado fundamental es la distribución de mínima energía de los electrones en el átomo.

## 2.6 La Tabla Periódica de los Elementos Químicos y las configuraciones electrónicas.

- La **Tabla Periódica** es una ordenación lógica y racional de todos los elementos químicos conocidos.
- Las primeras versiones se deben a D. I. Mendeleiev y J. L. Meyer, (1869); ambas estaban basadas en las propiedades físicas y químicas de los elementos conocidos en aquella época. La moderna versión de la Tabla Periódica está basada en la configuración electrónica de los elementos químicos.
- La Tabla Periódica está dividida en:
  - Filas, denominadas **períodos**, se numeran en orden creciente de arriba abajo del 1 al 7. (Los diferentes períodos de la tabla no contienen el mismo número de elementos).
  - Columnas, llamadas **grupos**, se numeran en orden creciente de izquierda a derecha desde el 1 hasta el 18.
- Al margen de la clasificación en grupos y períodos, la Tabla Periódica se divide en bloques. Los dos primeros grupos (1 y 2) constituyen el **bloque s**; los grupos 13 a 18 forman el **bloque p**; y los grupos 3 a 12, el **bloque d**. Los elementos de los bloques s

y  $p$  son los llamados **elementos representativos**; y los elementos del bloque  $d$ , **elementos de transición**.

- Dentro del bloque de elementos de transición, cada una de las filas se denomina una **serie de transición**; existen, pues, tres series de transición. Además, las filas correspondientes a los grupos 8, 9 y 10 se denominan corrientemente **triadas**. La primera triada es la **triada del hierro**, y las dos últimas son las **triadas del platino**.
- Aparte se encuentra un conjunto de elementos bien diferenciados que constituye el **bloque f**, y que está formado por los elementos de las **tierras raras o elementos de doble transición o transición interna**.

- Primer período

El primer período ( $Z = 1$  a  $2$ ) está formado por los elementos (H y He) cuyos átomos colocan a sus electrones en el nivel  $n = 1$ .

- Segundo período

Los átomos de los elementos del segundo período ( $Z = 3$  a  $10$ ; del Li al Ne) tienen el nivel  $1s$  completo y van llenando progresivamente los subniveles  $2s$  y  $2p$  del nivel  $n = 2$ . El átomo de Ne, que es un gas noble, tiene el nivel  $n = 2$  completo.

- Tercer período

En los átomos de los elementos del tercer período ( $Z = 11$  a  $18$ ; del Na al Ar) empieza el llenado del nivel  $n = 3$ . El átomo del gas noble Ar tiene los subniveles más externos  $3s$  y  $3p$  completos.

- Cuarto período

Átomos con  $Z = 19$  a  $36$ ; del K al Kr. En este momento aparece una inversión de los niveles energéticos que siguen a continuación. Desde el punto de vista de "numeración", correspondería al nivel  $3d$  empezar a llenarse; pero, tal como puede apreciarse en la Figura 2.4, a partir del Ar el subnivel  $4s$  se hace más estable que el  $3d$ .

El átomo del gas noble Kr tiene los subniveles más externos  $4s$ ,  $3d$  y  $4p$  completamente llenos.

- Quinto período

Átomos con  $Z = 37$  a  $54$ ; del Rb al Xe. El subnivel más estable en este momento es el  $5s$ . En el quinto período el orden de llenado es  $5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p$ . El átomo del gas noble Xe tiene los subniveles más externos  $5s$ ,  $4d$  y  $5p$  completamente llenos.

- Sexto Período

Átomos con  $Z = 55$  a  $86$ ; del Cs al Rn. En este punto, el subnivel más estable es el  $6s$ . Una vez lleno el subnivel  $6s$  puede empezar el llenado del subnivel  $5d$  (tal y como ocurría en el período anterior), pero también se encuentra disponible el subnivel  $4f$  que está vacío por el momento. No es fácil diferenciar la energía relativa de estos niveles tan externos.

Una corriente de opinión muy clásica y tradicional considera que la tercera serie de transición aparece ahora con el llenado del subnivel  $5d$ ; en consecuencia, el lantano (La) sería el primer elemento de la tercera serie de transición y tendría un electrón en el subnivel  $5d$ . En este punto, el subnivel  $4f$ , se hace suficientemente estable y empieza a llenarse con los catorce electrones que puede contener (existen siete orbitales  $4f$ ). Aparece, pues, la primera serie del **bloque f** de **elementos de transición interna**, llamada también **serie de los lantánidos (Ce-Lu)**.

Una vez lleno el subnivel  $5d$ , el subnivel  $6p$  se completa y aparecen los seis elementos restantes del período: del Tl al Rn. El átomo del gas noble Rn tiene los subniveles  $6s$  y  $6p$  del nivel  $n = 6$  completos, además del  $5d$  y  $4f$ .

- Séptimo período

El séptimo y último período de la Tabla empieza con el Fr y el Ra. El átomo de Ra tiene el subnivel 7s completo.

Se puede considerar que la *cuarta serie de transición* se inicia ahora al empezar a llenarse el subnivel 6d, con lo que aparece el elemento actinio (Ac) con un electrón en el subnivel 6d; pero la competencia del subnivel 5f hace que aparezca en este momento la segunda serie de doble transición del *bloque f*, llamada serie de los **actínidos**, con los catorce elementos: Th a Lr. Una vez lleno el subnivel 5f, aparecen los últimos elementos artificiales conocidos de la cuarta serie de transición.

## 2.7 Regularidades en las configuraciones electrónicas.

- En un átomo polieletrónico, los electrones más externos se denominan **electrones de valencia**. El resto de electrones internos constituyen el *núcleo electrónico* del átomo.
- Los átomos de los elementos del *bloque s* (grupos 1 y 2) tienen siempre sus electrones de valencia en un subnivel s. Los elementos del *bloque s* tienen tantos electrones de valencia como indica el número de su grupo correspondiente en la Tabla Periódica.
- El número de electrones de valencia del átomo de un elemento condiciona su **valencia química**, o capacidad de combinación con otros elementos de la Tabla Periódica.
- Los elementos del bloque *p* (grupos 13 a 18) tienen sus electrones de valencia en un nivel *n* que indica el período al que pertenecen. El número de electrones de valencia de los elementos del bloque *p* es igual a su número de grupo menos 10.
- Los elementos del grupo de los gases nobles (18) tienen siempre los subniveles *ns* y *np* completamente llenos; se dice de ellos que tienen la capa electrónica externa completa o cerrada, y a ello se atribuye su extraordinaria estabilidad e inercia a reaccionar químicamente
- Los elementos halógenos (grupo 17) tienen siete electrones de valencia en total; seis de ellos formando tres pares electrónicos con spines opuestos ( $\uparrow\downarrow$ ) y uno desapareado. Todos ellos actúan básicamente como monovalentes; y algunos de ellos son heptavalentes como máximo.
- Los elementos del grupo del oxígeno (grupo 16) tienen seis electrones de valencia totales; cuatro de ellos formando dos pares electrónicos ( $\uparrow\downarrow$ ) y dos desapareados. Todos ellos actúan básicamente como divalentes; y algunos de ellos son hexavalentes como máximo.
- Los átomos de los elementos del *bloque d* tienen el subnivel *ns* (*n* indica el período al que pertenece) lleno y el subnivel  $(n-1)d$  se va llenando progresivamente a lo largo de la serie de transición. Ambos tipos de electrones se consideran de valencia, ya que la energía de estos dos subniveles no es muy diferente. El número de electrones de valencia de los elementos del *bloque d* es igual a su número de grupo.
- Para los elementos del *bloque f*, los electrones de valencia son: aquellos situados en los subniveles *4f* y *5f*, respectivamente, los dos electrones del *ns* y el electrón del nivel  $(n-1)d$ .
- En ocasiones, la configuración electrónica real de ciertos elementos difiere de la deducida con el modelo de la aproximación orbital.