

TEMA 1: ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS

- 1.1 Los átomos
- 1.2 Propiedades espectrales de los átomos de hidrógeno
- 1.3 Modelo atómico de Bohr - Sommerfeld
- 1.4 Mecánica ondulatoria
 - 1.4.1 Cuantización de la Energía
 - 1.4.2 Interpretación de Born
- 1.5 Orbitales atómicos
 - 1.5.1 Niveles de energía hidrogenoides
 - 1.5.2 Números cuánticos atómicos
 - 1.5.3 Momento angular orbital – Espín del electrón
 - 1.5.4 Formas radiales de los orbitales hidrogenoides
 - 1.5.5 Función de distribución radial
 - 1.5.6 Formas angulares de los orbitales atómicos.

1.1 Los átomos

- El núcleo de un átomo está constituido esencialmente por **protones y neutrones**. Ambas partículas tienen igual masa, pero los protones tienen una carga positiva (+ e) y los neutrones son neutros. El número de protones constituyen el **número atómico del átomo (Z)** y la suma de neutrones y protones su **número de masa (M)**. (Formulación : ${}_1^1\text{H}$, ${}_2^4\text{He}$).
- Los átomos de un elemento que difieren en su número másico se denominan **isótopos**.
- La envoltura electrónica de un átomo está constituida por los **electrones**, que son partículas de masa muy inferior a la del protón, pero que poseen la misma carga en valor absoluto, aunque de signo negativo (- e).

Tabla 1.1: Partículas atómicas fundamentales

| | Masa (kg) | Carga (C) |
|----------|-------------------------|-------------------------|
| Protón | $1.6725 \cdot 10^{-27}$ | $1.60 \cdot 10^{-19}$ |
| Neutrón | $1.6725 \cdot 10^{-27}$ | |
| Electrón | $9.1091 \cdot 10^{-31}$ | $- 1.60 \cdot 10^{-19}$ |

- Los electrones son atraídos electrostáticamente por el núcleo. Sin embargo, un aspecto complejo de los **átomos polielectrónicos** (átomos con más de un

electrón) es que los electrones se repelen entre sí con una fuerza comparable a la de la atracción núcleo-electrón.

- Los **átomos hidrogenoides** (del tipo del hidrógeno), son iones tales como He^+ y C^{5+} .

1.2 Propiedades espectrales de los átomos de hidrógeno

- La **espectroscopía atómica** consiste en analizar las frecuencias presentes en la radiación emitida por una colectividad de átomos previamente excitados.
- Existe una **cuantización** de los niveles de energía del átomo de hidrógeno.
- El espectro del átomo del hidrógeno consiste en unos conjuntos de series discretas de líneas espectrales (Figura 1.2) que se interpretan en función de los niveles energéticos permitidos para su electrón. Cada línea de una serie se corresponde con una radiación de frecuencia (o longitud de onda) relacionada con la diferencia energética entre dos niveles de energía permitidos al electrón del átomo de hidrógeno.
- Una confirmación experimental de la cuantización de la energía es el hecho de que los átomos absorben y emiten frecuencias discretas de radiación electromagnética. Este resultado se explica si se tiene en cuenta que la radiación electromagnética de frecuencia ν está constituida por un haz de partículas denominadas **fotones**, cada uno de los cuales tiene una energía $h\nu$.
- La energía de un átomo o molécula se incrementa en la cantidad $h\nu$ cuando absorbe un fotón de frecuencia ν . De forma semejante, si un átomo o molécula emite un fotón de frecuencia ν , entonces su energía disminuye en $h\nu$. Estas observaciones quedan resumidas en la **condición de la frecuencia de Bohr**,

1.3 El modelo atómico de Bohr-Sommerfeld

- **Bohr** (1913) diseñó un modelo del átomo de hidrógeno, basado en la idea de una partícula electrónica en órbita alrededor de un protón central y unidos por

$$\Delta E = h\nu$$

atracción electrónica (Figura 1.3).

- Bohr postula las siguientes dos condiciones:
 - a) En ausencia de cualquier absorción o emisión de radiación, la energía del electrón planetario permanece constante (estado estacionario).
 - b) La absorción o emisión de radiación puede ocurrir sólo en cantidades discretas, que corresponden al paso del electrón de un estado estacionario E_n a otro, E_m de forma que:

$$|E_n - E_m| = h\nu$$

- Ecuación de Bohr sobre la diferencia de energía entre dos estados estacionarios del átomo de hidrógeno:

$$|E_n - E_m| = h\nu = \frac{Z^2 m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_n^2} - \frac{1}{n_m^2} \right)$$

donde m = masa en reposo del electrón, e = carga del electrón, Z = número atómico y ϵ_0 = permitividad de un vacío ($8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$).

- La ecuación de Bohr puede compararse con la fórmula empírica de Rydberg sobre la separación de cualesquiera dos líneas del espectro del hidrógeno:

$$\frac{\nu}{c} = R \left(\frac{1}{n_m^2} - \frac{1}{n_n^2} \right)$$

donde c = velocidad de la luz en el vacío ($2.9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$) y R = constante de Rydberg ($1.09678 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$).

- Al combinar las ecuaciones anteriores se produce:

$$R = \frac{Z^2 m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c}$$

- Es posible reescribir la ecuación de Bohr de forma tal que contenga el radio de la órbita del electrón y así calcular los valores de los radios a partir de la expresión resultante

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{Z \pi m e^2} n^2 \quad \text{Radio de Bohr}$$

- En cambio el modelo de Bohr no es válido para interpretar el espectro del H en presencia de un campo magnético. En Holanda, **Zeeman** (1896) había mostrado que al aplicar un campo magnético al hidrógeno las líneas libres de campo se dividían en multipletes.
- **Sommerfeld** modificó (1915) la sencilla teoría de Bohr para explicar el hecho de que los campos aplicados externamente perturban en forma natural las órbitas de los electrones planetarios, que de otro modo permanecerían circulares. Tales perturbaciones harían elípticas las órbitas y modificarían las propiedades del momento angular del electrón.

1.4 Mecánica Ondulatoria.

- Un concepto fundamental de la mecánica cuántica es que la materia tiene propiedades ondulatorias. Con ello se va a poder definir a una partícula como el electrón de un átomo mediante una **función de onda, Ψ** , que es una función matemática de las coordenadas de posición, x , y , z y del tiempo t .

- **Louis de Broglie** introduce en 1924 la sugerencia de que una partícula lleva asociada una onda. Afirmó que la longitud de onda, λ (distancia entre dos picos consecutivos), es inversamente proporcional al momento lineal, p , de la partícula (producto de la masa por la velocidad), y propuso la siguiente expresión, conocida como *relación de De Broglie*:

(h es la *constante de Planck*, cuyo valor es $6,626 \times 10^{-34}$ J s.)

- Una consecuencia del carácter ondulatorio de la materia (es decir, de gozar ésta de propiedades ondulatorias) es la imposibilidad de especificar, simultáneamente y con exactitud, la posición y el momento lineal de una partícula, lo que se conoce como **Principio de Incertidumbre de Heisenberg**.

$$p = mV = \frac{h}{\lambda}$$

- La expresión de De Broglie es aplicable a electrones que se mueven libremente por el espacio, como aquellos que se producen por fotoemisión. En cambio, en un átomo el electrón se encuentra atrapado por un campo de fuerza tridimensional que sólo se puede romper por intervención externa.
- Para tratar la propiedad ondulatoria de los electrones se ha de reconocer que las ondas de las partículas en un átomo son estacionarias y tienen propiedades análogas a las ondas estacionarias clásicas. Esta idea fue la seguida por el físico austriaco **Erwin Schrödinger** para formular (en 1926) una ecuación que, cuando se resuelve, da la función de onda real.
- La ecuación clásica de una onda estacionaria es:

$$\Psi = A \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{\lambda}$$

y su diferenciales primera y segunda:

$$\frac{d\Psi}{dx} = A \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \Psi$$

Donde Ψ es el desplazamiento de la onda respecto al eje de las x y A es la amplitud o valor máximo de Ψ .

La energía de un electrón confinado en un campo de fuerza es la suma de su energía cinética y su energía potencial:

$$E = T + V$$

Conociendo la ecuación de *De Broglie*, y sabiendo la expresión de la energía cinética,

$$T = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

Se obtiene la **ecuación de Schrödinger** para una onda unidimensional:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\Psi$$

que para un sistema real tridimensional resulta ser:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{d^2\Psi}{dy^2} + \frac{d^2\Psi}{dz^2} = -\frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\Psi$$

- La función de onda, Ψ , no tiene significado físico ninguno.

1.4.1 Cuantización de la Energía

- Una ilustración simple de cómo surge la cuantización de la energía de la ecuación de Schrödinger se obtiene al considerar el caso de una *partícula en una caja*, es decir, una partícula confinada en una región unidimensional de energía potencial constante entre dos paredes impenetrables.
- Para que se satisfaga la condición de ser múltiplo entero de semilongitudes de onda, se debe cumplir que $n \times \frac{1}{2} \lambda = L$, siendo n un número entero y L la longitud de la caja. Por tanto, las soluciones aceptables de la ecuación de Schrödinger para la partícula en una caja son ondas del tipo $\lambda = 2L/n$
- El número n es un ejemplo de **número cuántico**, un número entero que define la función de onda.
- Las energías permitidas para la partícula vienen dadas por la expresión:

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad \Psi = \text{sen} \frac{2\pi x}{\lambda} = \text{sen} \frac{n\pi x}{L} \quad n = 1, 2, \dots$$

- Hay dos aspectos de la partícula en una caja que se encuentran también en los sistemas atómicos y moleculares más complejos y que consideramos brevemente:

- Al aumentar el número de nodos, aumenta también la energía.
- Cuanto mayor es el sistema, menor es la separación entre los niveles de energía contiguos

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n + 1) \frac{h^2}{8mL^2}$$

1.4.2 Interpretación de Born

- El físico alemán **Max Born** propuso que el cuadrado de la función de onda, ψ^2 , es proporcional a la *probabilidad de encontrar* la partícula en una región infinitesimal del espacio.
- Según la interpretación de Born, hay una gran probabilidad de hallar la partícula en regiones donde ψ^2 es grande y no podrá ser hallada en aquéllas en que ψ^2 sea cero. La cantidad ψ^2 se conoce con el nombre de **densidad de probabilidad** de la partícula.
- Si se desea conocer la probabilidad de hallar el electrón en un elemento de volumen $d\tau$ de un punto determinado, se debe multiplicar la densidad de probabilidad ψ^2 en el punto por el tamaño del elemento de volumen.
- La función de onda debe cumplir la relación:

$$\int \Psi^2 d\tau = 1$$

Las funciones de onda que satisfacen la relación anterior se dicen que están **normalizadas**. La interpretación de Born sólo es válida para funciones de onda normalizadas.

1.5 Orbitales Atómicos

- Las funciones de onda de los electrones de los átomos se denominan **orbitales atómicos**.

1.5.1 Niveles de energía hidrogenoides

- Consideremos la ecuación de Schrödinger para un átomo hidrogenoide, que consta de un núcleo positivo de número atómico Z y carga nuclear Z_e y un electrón (de carga $-e$) unido a él. La energía potencial del electrón a una distancia r del núcleo es:

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

donde ϵ_0 es una constante fundamental, la permisividad del vacío, que tiene un valor de $8,854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$. (**potencial de Coulomb**)

La ecuación de Schrödinger para este sistema tridimensional es:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{d^2 \Psi}{dy^2} + \frac{d^2 \Psi}{dz^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r} \Psi = E\Psi$$

- La ecuación de Schrödinger de un átomo hidrogenoide sólo tiene ciertas soluciones aceptables. Como el átomo consta de una sola partícula (el electrón) en una región tridimensional del espacio, las soluciones requieren tres números cuánticos para ser definidas completamente. Estos números cuánticos se designan con las letras n , l y m_l . En el átomo hidrogenoide las energías permitidas están determinadas únicamente por el **número cuántico principal, n** , y sus valores son:

$$E = -\frac{RZ^2}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

R representa la constante de Rydberg.

- En un átomo hidrogenoide, los orbitales con el mismo valor de n tienen la misma energía y, por ello, se dice que son **degenerados**.
- El número cuántico principal define una serie de **capas** del átomo conjuntos de orbitales con el mismo valor de n , y, en consecuencia, con la misma energía (en el átomo hidrogenoide).

1.5.2 Números cuánticos atómicos

- Los orbitales pertenecientes a cada capa (es decir, todos los orbitales con un valor determinado de n) se clasifican en **subcapas**.
- Cada subcapa de una capa se distingue por el número cuántico l , denominado **número cuántico del momento angular de orbital**. Para un número cuántico n determinado, el número cuántico l puede tomar los valores:

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

Es costumbre referirse a cada subcapa mediante una letra:

$$l: 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ s \quad p \quad d \quad f \quad g$$

- Una subcapa de número cuántico l consta de $2l + 1$ orbitales individuales, que se pueden distinguir por el **número cuántico magnético, m_l** ; éste puede tomar los $2l + 1$ valores siguientes:

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots, -l$$

- Las observaciones anteriores se traducen, a efectos prácticos, en la siguiente conclusión para la química:
 - En una subcapa *s* hay solamente un orbital ($l = 0$), el único que corresponde a $m_l = 0$; este orbital recibe el nombre de **orbital *s***.
 - En la subcapa *p* hay tres orbitales ($l = 1$), con números cuánticos $m_l = +1, 0$ y -1 , y se denominan **orbitales *p***.
 - Los cinco orbitales de la subcapa *d* ($l = 2$) se denominan **orbitales *d***, y así sucesivamente.

1.5.3. Momento angular de orbital – Espín del electrón.

- En un sistema centrosimétrico, como es un átomo hidrogenoide, el **momento angular** expresa el momento de una partícula que se traslada alrededor del núcleo central y está cuantizado. Su magnitud está limitada a los valores:

$$\sqrt{l(l+1)} \cdot \eta$$

- Esta expresión muestra que el electrón de un orbital *s* (con $l = 0$) tiene un momento angular de orbital cero.
- Conforme aumenta l , al pasar de una subcapa a otra siguiente, el momento angular de orbital aumenta también, y un electrón de un orbital *d* posee un momento angular de orbital mayor que el de un electrón situado en un orbital *p*.
- El momento angular desempeña un papel importante en la determinación de la forma de los orbitales, porque un electrón con momento angular no puede aproximarse mucho al núcleo debido al intenso efecto centrífugo del momento angular. Sin embargo, un electrón *s*, con un momento angular de orbital nulo, no siente el efecto de ninguna fuerza centrífuga y puede acercarse mucho al núcleo.
- Se necesitan dos números cuánticos adicionales para definir completamente el estado de energía. Estos dos nuevos números cuánticos están relacionados con el momento angular intrínseco del electrón, su **espín**.
- El **momento angular de espín, *s***, (al igual que el correspondiente de orbital) se especifica con un número cuántico, su magnitud es $\sqrt{s(s+1)} \cdot h$. El valor de ***s*** para un electrón es, invariablemente, **1/2**.
- El espín del electrón solamente puede adoptar dos orientaciones relativas a un eje de referencia, que se distinguen por el **número cuántico m_s** , que puede tomar los valores $+ \frac{1}{2}$ y $- \frac{1}{2}$; y suelen representarse mediante los símbolos \uparrow ("espín arriba") y \downarrow ("espín abajo").
- El estado del electrón del átomo hidrogenoide se caracteriza mediante cuatro números cuánticos, a saber, n, l, m_l y m_s (el quinto número cuántico, s , es fijo y vale $\frac{1}{2}$).

1.5.4. Formas radiales de los orbitales hidrogenoides.

- La descripción del comportamiento del electrón en el átomo pasa por plantear y resolver la ecuación de Schrödinger ya expuesta:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{d^2\Psi}{dy^2} + \frac{d^2\Psi}{dz^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi$$

- El campo de fuerzas coulombianas entre el núcleo y el electrón es de simetría esférica (sólo depende de la distancia r).
- La ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas queda en la expresión:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{r^2 \sin\theta} \left[\sin\theta \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) + \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Psi}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{d^2\Psi}{d\varphi^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi$$

- En estas coordenadas los orbitales poseen la forma:

$$\Psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$$

- Un orbital hidrogenoide depende de dos funciones, R e Y . Su significado resulta:
 - R , **función de onda radial**, depende del radio y determina el modo en que varía el orbital en función de la distancia al núcleo.
 - Y , **función de onda angular**, depende de las coordenadas angulares y expresa la forma angular del orbital.
- El orbital 1s ($n=1, l=0, m_l=0$), disminuye exponencialmente con la distancia la núcleo, pero nunca pasa por cero. Algunos orbitales cruzan a uno y otro lado del eje de abscisas en regiones próximas al núcleo, y, por ello, tienen uno o más **nodos radiales** antes de comenzar su disminución exponencial final.
- El orbital 2p, al igual que *todos* los orbitales que no sean orbitales s, toma valor cero en el núcleo. Aunque el electrón de un orbital s puede encontrarse en el núcleo, si está ubicado en cualquier otro tipo de orbital no podrá encontrarse en el núcleo.

1.5.5 Función de distribución radial

- La probabilidad total de hallar el electrón en una capa esférica de radio r y espesor dr es la integral de Ψ^2 :

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi^2 \sin\theta d\theta d\varphi r^2 dr = 4\pi \Psi^2 r^2 dr = Pdr$$

- Pdr es denominada **función de distribución radial**. Si se conoce el valor de P para un valor del radio r , se puede establecer la probabilidad de encontrar el electrón en algún lugar del interior de una capa esférica de espesor dr .
- En general, existe una distancia a la que el electrón tiene una gran probabilidad de ser encontrado:
 - Esta distancia disminuye al aumentar la carga nuclear (porque el electrón es atraído más intensamente por el núcleo).
 - Y aumenta al aumentar n , porque cuanto mayor es la energía, mayor es la probabilidad de que el electrón se encuentre lejos del núcleo.
- La distancia de mayor probabilidad en el estado fundamental de un átomo hidrogenoide se encuentra en el punto donde la función de distribución radial pasa por un máximo. Este máximo se encuentra en

Se observa que el radio de máxima probabilidad disminuye al aumentar el número atómico.

- La probabilidad de encontrar a un electrón cerca del núcleo es mayor en un

$$r = \frac{a_0}{Z}$$

orbital 1s que en 2s y 3s. Por tanto los electrones en estos orbitales son más **externos**. No obstante, en los orbitales 2s y 3s existe cierta probabilidad de que su electrón se encuentre más cerca del núcleo que un electrón 1s, por ello se dice que estos orbitales tienen un carácter **penetrante**.

1.5.6 Formas angulares de los orbitales atómicos

- Los orbitales s tienen la misma amplitud a una distancia dada del núcleo, independientemente de las coordenadas del punto en cuestión; es decir, los orbitales s tienen simetría esférica. Ordinariamente se representan como una esfera con su centro situado en el núcleo.
- Esta esfera recibe el nombre de **superficie límite** del orbital y define la región del espacio en cuyo interior hay una gran probabilidad (ordinariamente el 90 por ciento) de encontrar el electrón.
- Los restantes tipos de orbitales (aquéllos para los que $l \neq 0$) tienen amplitudes que varían con el ángulo. Sus superficies límite son, en general, más complicadas, y son superficies de Ψ^2 constante que encierran el 90 por ciento (o cualquier otro porcentaje especificado) de la probabilidad de encontrar el electrón.
- Las superficies límite de los tres orbitales p pertenecientes a una capa determinada son idénticas (Figura 1.15), exceptuando el hecho de que están orientadas según cada uno de los tres ejes cartesianos.
- La forma de cada orbital p se explica a partir de la parte angular de su función de onda. Así por ejemplo, para el p_z la parte angular sólo depende de la coordenada angular θ , pero no de la coordenada φ . Todos los puntos con las mismas coordenadas r y θ definen circunferencias centradas en el eje z. Para un determinado valor de r , la función de onda $2p_z$ toma valores extremos en

los puntos situados sobre el eje z ($\theta = 0$ ó π , $\cos \theta = \pm 1$). Para el plano xy ($\theta = \pi/2$) la función de onda se anula.

- Se denomina **plano nodal angular**, al plano en el que es nula la probabilidad de que se encuentre el electrón.
- Las superficies límite y fases de los orbitales p , d y f , que se muestran, son las correspondientes a las versiones ondulatorias estacionarias (reales) de los orbitales.