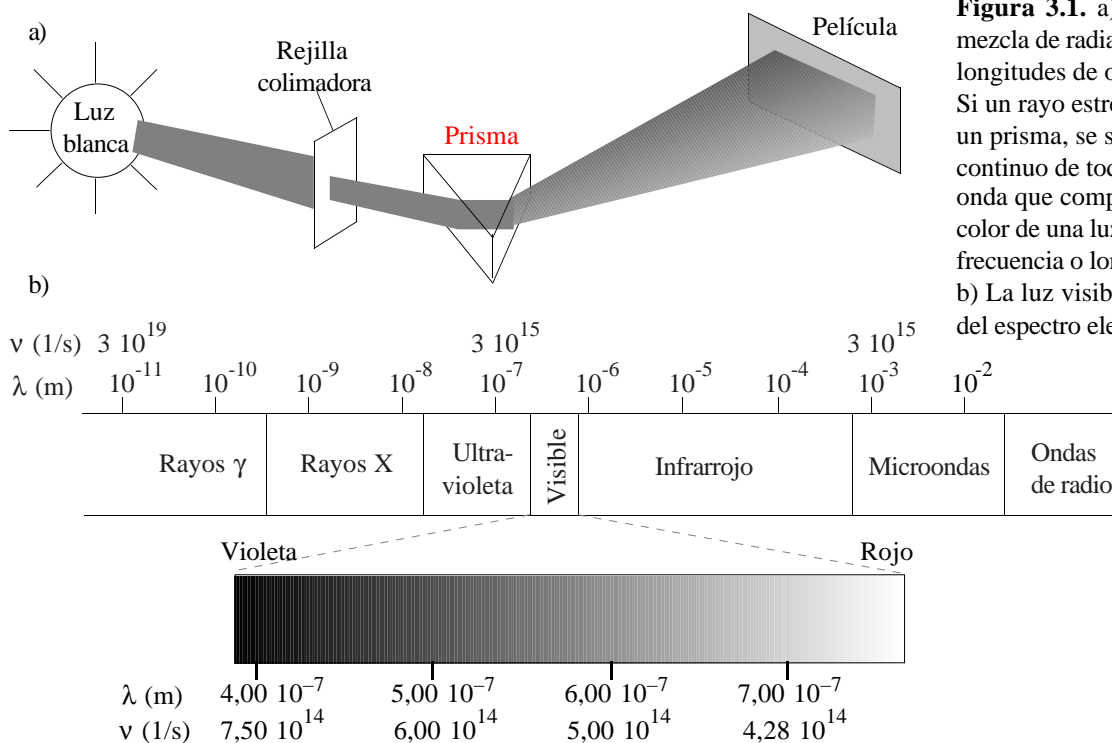


3 La estructura electrónica de los átomos

- 3.1 La luz: frecuencia, cuantos y efecto fotoeléctrico
- 3.2 El espectro del hidrógeno atómico. El modelo de Bohr y sus ampliaciones
- 3.3 El modelo mecano-cuántico. La ecuación de Schrödinger
- 3.4 El átomo de hidrógeno en el modelo mecano-cuántico. Forma de los orbitales atómicos
- 3.5 Los átomos polieletrónicos
- 3.6 Configuraciones electrónicas de los átomos polieletrónicos en su estado fundamental
- 3.7 El sistema periódico: bloques, períodos y grupos
- 3.8 Periodicidad de algunas propiedades físicas

3.1 La luz: frecuencia, cuantos y efecto fotoeléctrico

Naturaleza ondulatoria de la luz. La luz es una *radiación electromagnética*, es decir, una onda de campos eléctricos y magnéticos. La *frecuencia* (ν) es el número de ciclos por unidad de tiempo. Su unidad del SI es el hertzio (Hz), que equivale a un ciclo/s. La *longitud de onda* (λ) es la distancia entre picos. La relación entre frecuencia y longitud de onda es $\lambda = c/\nu$, donde c es la velocidad de la luz. La frecuencia de una luz determina su *color*. Sólo es visible una parte del espectro electromagnético (figura 3.1).



La luz como un haz de partículas. En 1900, **Max Planck** estudia la radiación emitida por un cuerpo negro y observa que es como si ésta fuera emitida en porciones $E = h\nu$, donde h es la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J s). En 1906, **Einstein** estudia el efecto fotoeléctrico (figura 3.2) y propone que la luz puede ser considerada como un haz de partículas o como una onda, con una relación $E = h\nu$ entre la energía cinética de cada partícula y la frecuencia de la onda. Una partícula de luz es un *fotón* y su energía es un *cuanto* de energía. Al chocar la luz con un electrón, ésta le transmite la energía de un fotón ($h\nu$).

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

El espectro del hidrógeno atómico. Cuando se pasa una corriente eléctrica a través de un gas en un tubo a presión muy baja, se emite una luz cuyo espectro no es continuo sino a líneas (figura 3.3). Cada gas da un espectro característico. Al estudiar el espectro del hidrógeno, se encontró una relación matemática en-

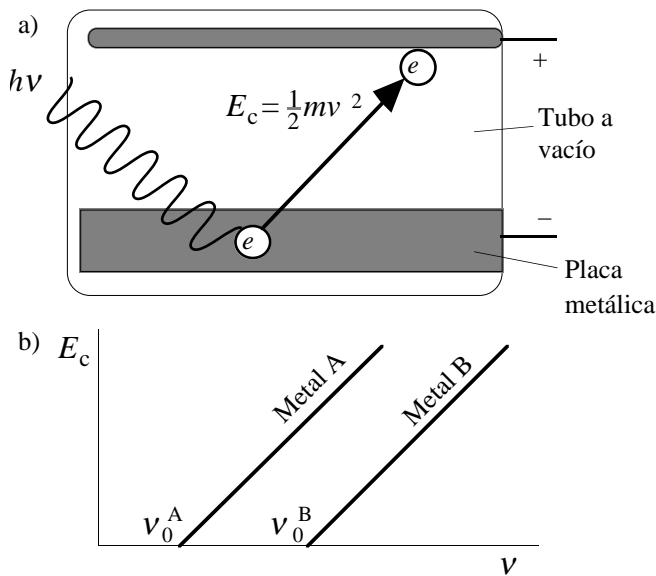


Figura 3.2. a) Efecto fotoeléctrico. Cuando una radiación electromagnética de frecuencia suficiente choca contra la superficie de un metal (electrodo negativo) en el interior de un tubo con vacío, se desprenden electrones del metal y crean una corriente eléctrica. Esta corriente crece con la intensidad de la radiación. b) La gráfica relaciona la energía cinética de salida de los electrones con la frecuencia de la luz. Para cada metal, hay una frecuencia umbral por debajo de la cual la luz no es capaz de arrancar electrones de la placa metálica. A partir de dicha frecuencia umbral, la energía cinética aumenta linealmente con la frecuencia. La pendiente de la recta es la misma para todos los metales. Este fenómeno puede explicarse suponiendo que la luz está compuesta de fotones de energía $h\nu$. Cada fotón puede transmitir su energía a un sólo electrón durante la colisión. La frecuencia umbral es la frecuencia mínima que debe tener una luz para que la energía de sus fotones sea suficiente para arrancar un electrón del metal (por ello depende del metal).

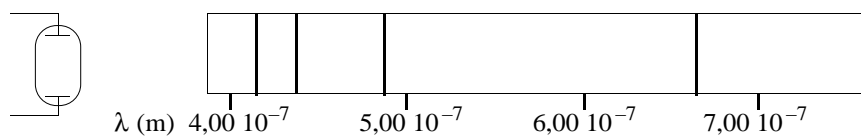


Figura 3.3. La luz que emite un tubo de descarga relleno de un gas está compuesta por frecuencias discretas y da un *espectro de líneas*.

entre las frecuencias de sus líneas (\mathcal{R} es la constante de Rydberg y vale $3,29 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$):

$$\nu = \mathcal{R} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Serie de Lyman	$n_1 = 1$	$n_2 = 2, 3, 4, 5, \dots$	Serie de Brackett	$n_1 = 4$	$n_2 = 5, 6, 7, 8, \dots$
Serie de Balmer	$n_1 = 2$	$n_2 = 3, 4, 5, 6, \dots$	Serie de Pfund	$n_1 = 5$	$n_2 = 6, 7, 8, 9, \dots$
Serie de Pashen	$n_1 = 3$	$n_2 = 4, 5, 6, 7, \dots$			

El modelo de Bohr. Bohr creía que los electrones giran en torno al núcleo en órbitas circulares. En 1913, sugiere que la energía eléctrica mueve los electrones a una órbita superior y que la emisión de luz se produce al caer los electrones a una órbita de menor energía. Además propone que “un electrón siempre absorbe o emite energía en cuantos completos de $h\nu$ ” (primer postulado). Como la luz emitida no contiene todas las frecuencias, Bohr sugiere que no todas las órbitas son posibles para un electrón y, en concreto, propone que “las únicas órbitas en que se puede mover un electrón son aquellas en las que su momento angular es $nh/2\pi$, donde n es un número entero. Cuando un electrón se encuentra en estas órbitas, no emite energía” (segundo postulado). El número n se llama *número cuántico principal*.

A partir de estos postulados, Bohr calculó el radio (figura 3.4) y la energía (figura 3.5) de las órbitas de un electrón para el átomo de hidrógeno. Además, dedujo la ecuación de las líneas del espectro del hidrógeno y el valor de la constante de Rydberg. Posteriormente se han propuesto otros números cuánticos para explicar nuevas observaciones experimentales en los espectro atómicos (tabla 3.1).

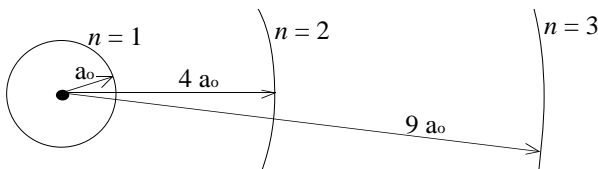


Figura 3.4. Distancia relativa entre las tres primeras órbitas atómicas del hidrógeno, según el modelo de Bohr. Obsérvese que la diferencia de distancia entre órbitas sucesivas es cada vez mayor al aumentar n . La distancia entre la primera órbita y el núcleo (a_0) es igual a $0,529 \text{ \AA}$.

Tabla 3.1. Números cuánticos

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

*órbita en el lenguaje de Bohr, *orbital* en el de la mecánica cuántica.

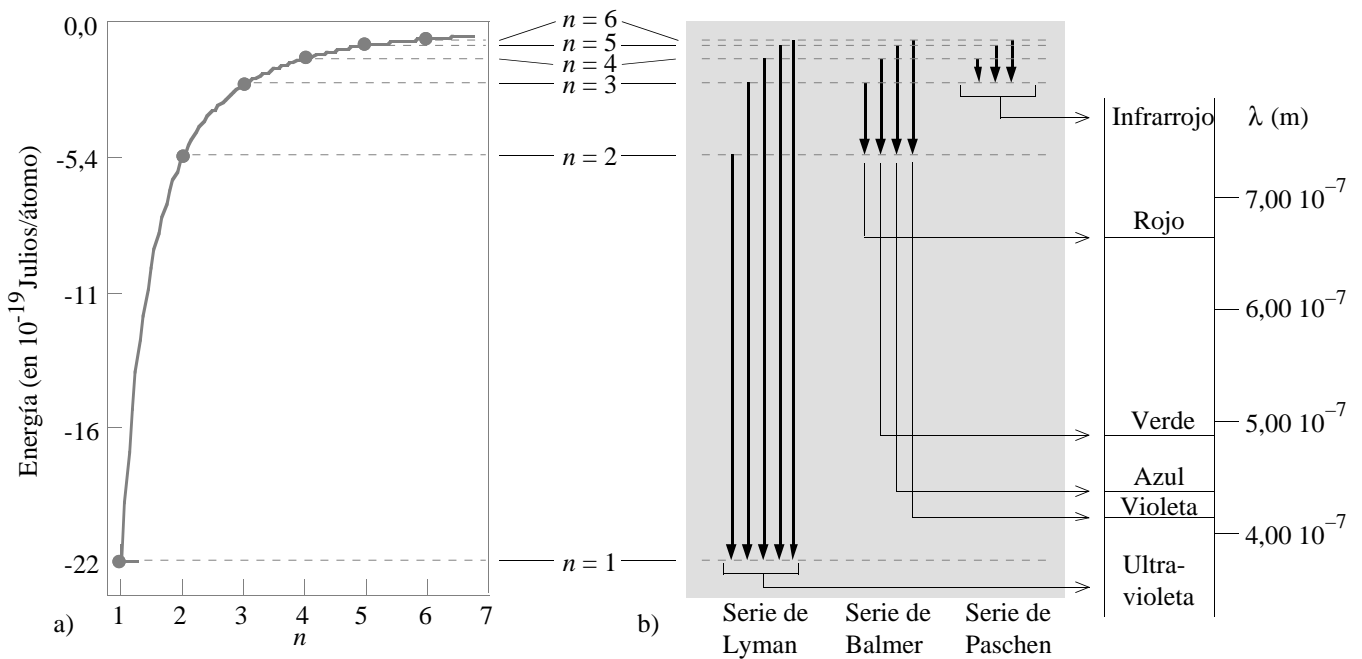


Figura 3.5. a) Gráfica de la energía de los orbitales atómicos del hidrógeno en función de n . Obsérvese que la diferencia de energía entre estados de energía sucesivos es cada vez más pequeña al aumentar n . b) Algunas de las transiciones electrónicas que pueden ocurrir en un átomo excitado de hidrógeno. La serie de Lyman se debe a transiciones hasta $n = 1$ que, al ser las de mayor energía, dan las rayas de menor longitud de onda (región ultravioleta). Las líneas de la serie de Balmer aparecen en el visible, debiéndose la de mayor longitud de onda (la roja) a una transición desde $n = 3$ a $n = 2$.

3.3 El modelo mecano-cuántico. La ecuación de Schrödinger

La dualidad partícula-onda. En 1924, de Broglie propone que cualquier partícula (un electrón, por ejemplo) puede considerarse como una onda con $\lambda = h/mv$ (tabla 3.2). En 1927, Davisson y Germer observan la difracción de un haz de electrones en una lámina metálica (la difracción es una propiedad característica de las ondas).

Tabla 3.2. Longitudes de onda de partículas

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

Principio de incertidumbre. Formulado en 1927 por Heisenberg, dice que no se puede conocer con total precisión la posición y la velocidad de una partícula a la vez: $\Delta x \cdot \Delta p = h/4\pi$, donde Δx es la imprecisión en la posición y Δp la imprecisión en la cantidad de movimiento (mv). La mecánica cuántica no habla de trayectoria o posición sino de probabilidad de encontrar el electrón en una región del espacio.

La ecuación de Schrödinger. En 1926, Schrödinger propone representar el comportamiento del electrón mediante una ecuación de ondas. Cada electrón tiene asociada una *función de onda* (ψ). El valor de ψ^2 en un punto es la *densidad de probabilidad* en dicho punto. El producto $\psi^2 dV$ da la *probabilidad* de encontrar electrón dentro del volumen infinitesimal dV . La probabilidad de encontrarlo en un volumen V es

$$\int_V \psi^2 dV$$

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

Cuando se aplica la ecuación de Schrödinger al caso del electrón en un átomo de hidrógeno, se observa que los estados posibles para un electrón se describen mediante tres números cuánticos (n , l y m_l). Hay un cuarto número cuántico (m_s) que sólo aparece al considerar efectos relativistas. Sus valores posibles coinciden con los del modelo de Bohr (tabla 3.1).

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger, cuando se expresan en coordenadas polares (r, θ, φ), se pueden descomponer en una *parte radial* (que sólo depende del radio) y otra *angular* (que sólo depende de los ángulos), lo que simplifica su estudio: $\psi_{n,l,m_l}^2(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}^2(r) \cdot A_{l,m_l}^2(\theta, \varphi)$. La parte radial no varía con m_l mientras que la angular no varía con n . Las figuras 3.6 y 3.7 describen la distribución espacial del electrón en los distintos estados de energía posibles para el átomo de hidrógeno. Cada estado de energía, descrito por un trío de números cuánticos n, l y m_l , recibe el nombre de *orbital*.

Penetración y difusión. Estos conceptos se explican en la figura 3.8.

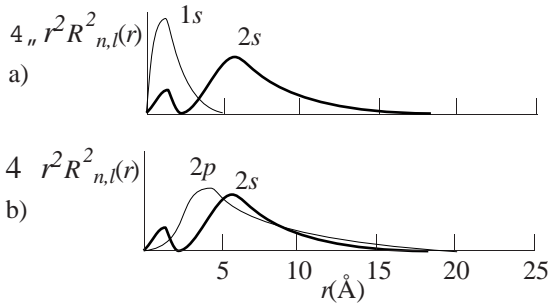


Figura 3.8. a) El orbital 2s es más difuso que el 1s, su densidad electrónica está más extendida. La difusión de los orbitales aumenta con su número cuántico principal. b) El orbital 2s tiene una mayor concentración electrónica en zonas muy cercanas al núcleo que el 2p, por lo que se dice que el orbital 2s es más penetrante que el 2p. El orden de penetrabilidad de los orbitales es $s > p > d > f$. Los orbitales más penetrantes se ven más afectados por el aumento en la carga nuclear.

3.5 Los átomos polieletrónicos

Principio de Aufbau. La ecuación de Schrödinger es irresoluble de forma exacta para átomos polieletrónicos. Una aproximación que se suele hacer es suponer que cada electrón se mueve como si estuviera solo en el átomo bajo el influjo de una carga nuclear llamada *carga nuclear efectiva* (Z^*), cuyo valor es igual a la *carga nuclear real* (Z) menos el *apantallamiento* que sobre dicha carga ejerce el resto de electrones. El resultado de esa imagen simple es que un átomo polieletrónico se puede considerar formado por orbitales hidrogenoides, pero de menos energía por la mayor carga nuclear. El estado fundamental de un átomo se obtiene llenando estos orbitales por orden creciente de energía (*principio de Aufbau*).

Principio de exclusión de Pauli. “Dos electrones de un átomo no pueden tener los mismos valores para los cuatro números cuánticos”

Orden de llenado de orbitales. Como consecuencia de la distinta penetrabilidad de los distintos tipos de orbitales, al aumentar el número atómico, a veces se altera el orden relativo de sus energías (figura 3.9) y, por tanto, el de su llenado. Sin embargo, como regla general, los orbitales se llenan por orden creciente de $n + l$ y, a igual $n + l$, por valores crecientes de n .

Regla de Hund. “Para una configuración dada, el estado más estable es aquél con el máximo número de

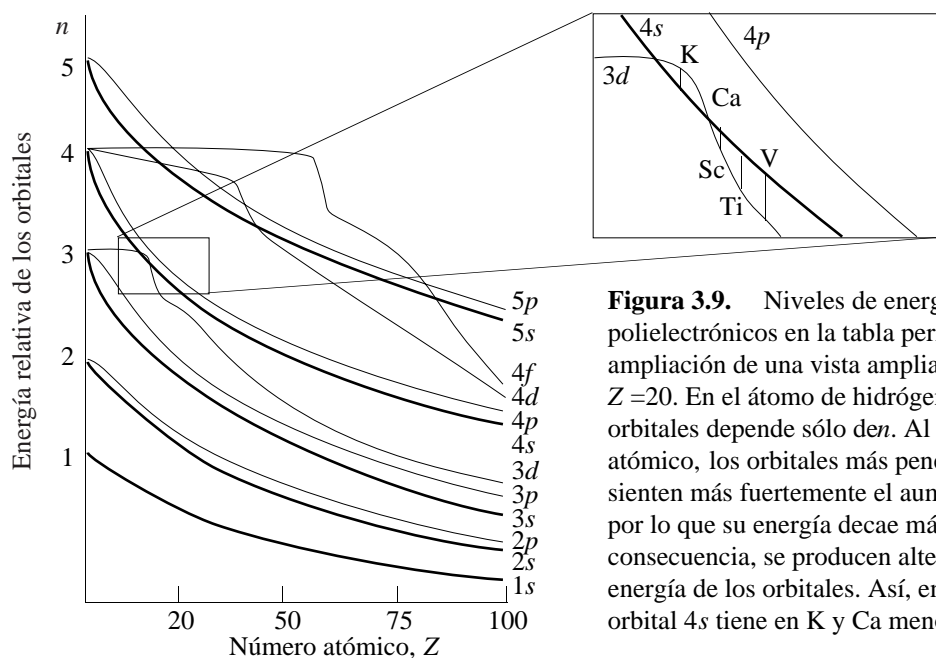


Figura 3.9. Niveles de energía de los átomos polieletrónicos en la tabla periódica. Se muestra una ampliación de una vista ampliada del orden alrededor de $Z = 20$. En el átomo de hidrógeno, la energía de los orbitales depende sólo de n . Al aumentar el número atómico, los orbitales más penetrantes ($s > p > d > f$) sienten más fuertemente el aumento de la carga nuclear, por lo que su energía decae más rápidamente. Como consecuencia, se producen alteraciones en el orden de energía de los orbitales. Así, en la zona expandida, el orbital 4s tiene en K y Ca menos energía que el 3d.

Parte Angular

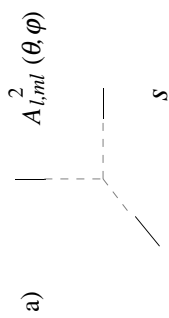
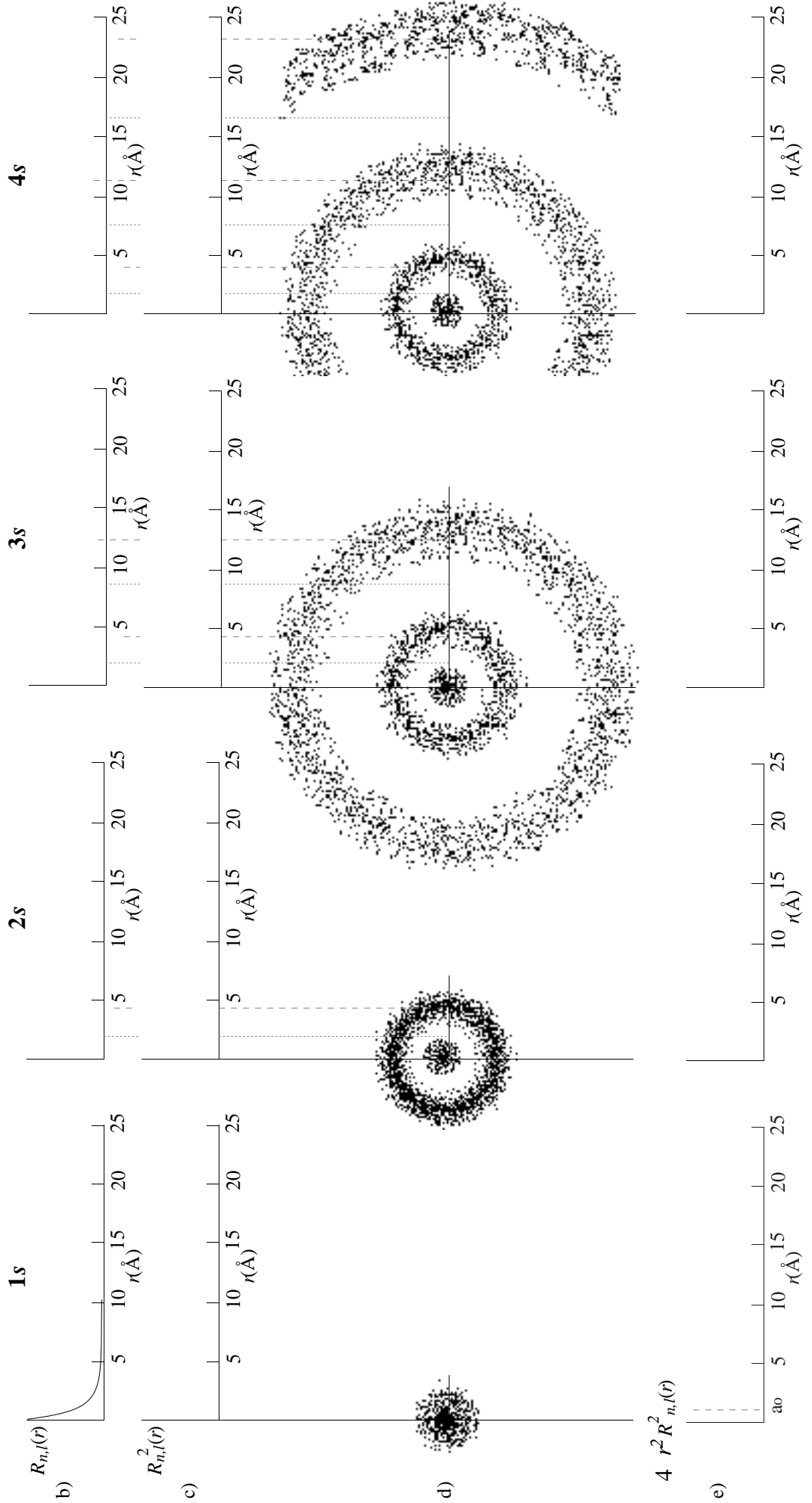


Figura 3.6. Representación de las soluciones de la ecuación de Schrödinger cuando $l = 0$ (orbitales s).

- a) La parte angular de la función de onda y su cuadrado son constantes. Los orbitales s son esféricos, por lo que se dice que no son direccionales.
 b) Gráfica de la parte radial en función de la distancia al núcleo. La función de onda tiene $n-1$ nodos (lugares donde se hace cero).
 c) Gráfica de la densidad puntual de probabilidad en función de la distancia al núcleo. Para los orbitales s , la densidad de probabilidad es máxima en el núcleo. Además de este máximo absoluto, cada orbital s tiene otros $n-1$ máximos relativos y $n-1$ nodos. Para los orbitales s , la densidad de probabilidad es máxima en el núcleo. Si imaginamos el electrón como una nube, su forma en cada orbital sería aproximadamente la representada en la figura. En un espacio en tres dimensiones, los nodos de la función radial se convierten en superficies nodales esféricas. Un orbital s tiene $n-1$ superficies nodales esféricas.
 d) Gráfica de la densidad radial de probabilidad (proporcional a la probabilidad de encontrar el electrón a una distancia dada del núcleo). Para un electrón en un orbital $1s$, la mayor probabilidad de encontrar el electrón es a una distancia igual al radio de Bohr ($a_0 = 0,529 \text{ \AA}$).

Parte Radial



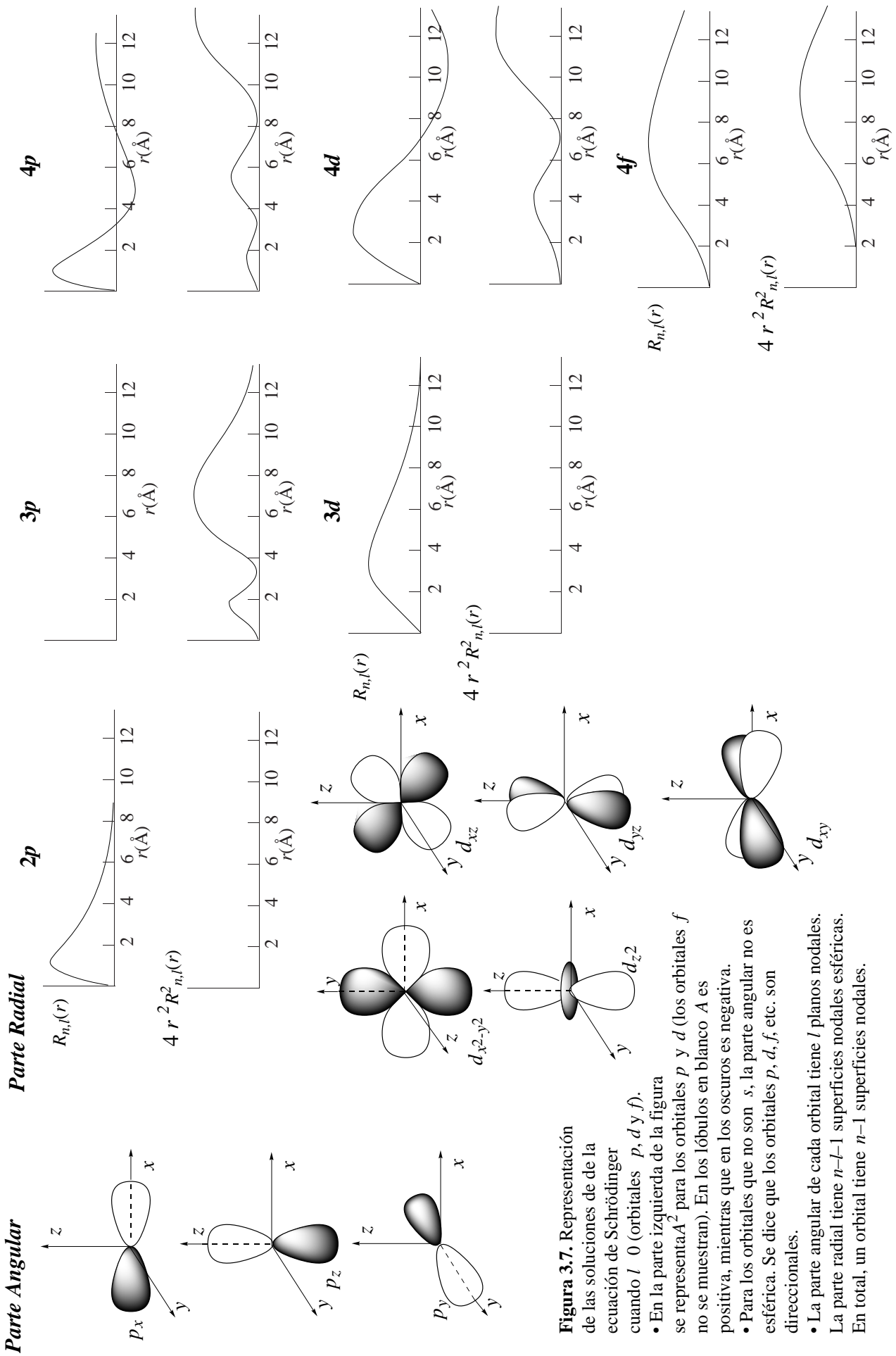


Figura 3.7. Representación de las soluciones de la ecuación de Schrödinger cuando $l = 0$ (orbitales p , d y f).

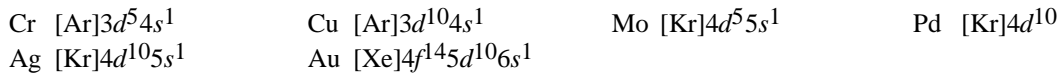
- En la parte izquierda de la figura se representa A^2 para los orbitales p y d (los orbitales f no se muestran). En los lóbulos en blanco A es positiva, mientras que en los oscuros es negativa.
- Para los orbitales que no son s , la parte angular no es esférica. Se dice que los orbitales p , d , f , etc. son direccionales.
- La parte angular de cada orbital tiene l planos nodales. La parte radial tiene $n-l-1$ superficies nodales esféricas. En total, un orbital tiene $n-1$ superficies nodales.

electrones desapareados”.

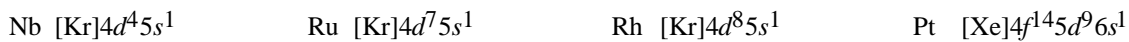
3.6 Configuraciones electrónicas de los átomos polieletrónicos en su estado fundamental

Las reglas anteriores permiten deducir las configuraciones electrónicas fundamentales de los átomos polieletrónicos, con algunas excepciones entre los metales de transición, detalladas a continuación:

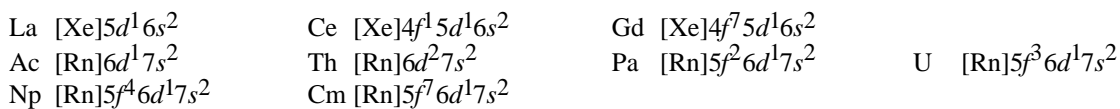
- Los estados con subniveles completos o completos a mitad (o totalmente vacíos) tienen una especial estabilidad, lo que justifica algunas excepciones en el llenado de orbitales:



- En los casos anteriores y siguientes, influye también la pequeña diferencia de energía entre los niveles $(n-1)d$ y ns :



- En los lantánidos y actínidos, se observan excepciones similares para los orbitales $(n-2)f$ y $(n-1)d$.



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



Tabla 3.3. Configuraciones electrónicas de los átomos en el estado fundamental

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

3.7 El sistema periódico: bloques, períodos y grupos

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

3.8 Periodicidad de algunas propiedades físicas

Radio atómico. La figura 3.10 muestra que:

- el radio aumenta al descender por un grupo, pues aumenta el número de capas llenas.
- el radio disminuye a lo largo del período, pues aumenta la carga nuclear efectiva (Z^*) que soportan los electrones externos. Este aumento se debe a que la carga nuclear (Z) aumenta una unidad al pasar de un elemento al siguiente pero el apantallamiento lo hace mucho más débilmente ya que los electrones de una misma capa se apantallan muy mal entre sí.
- el comportamiento anterior se invierte en los metales de transición a partir del quinto elemento, ya que los electrones internos $(n-1)d$ apantallan bien a los más externos ns .
- la contracción de los lantánidos es la responsable de que los metales de transición externa de la segunda serie tengan tamaño similar a los de la tercera serie.

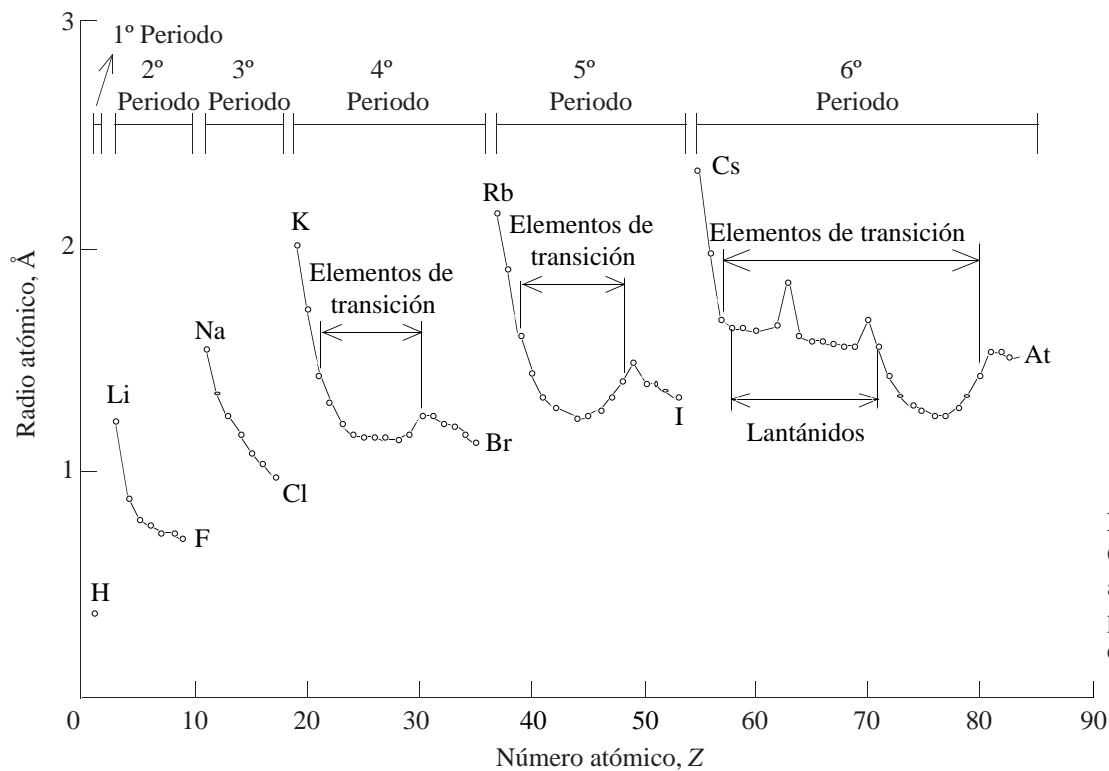


Figura 3.10. Gráfica de radios atómicos para los primeros 86 elementos.

En la figura 3.11 se comparan los radios de algunos átomos con los de sus iones.

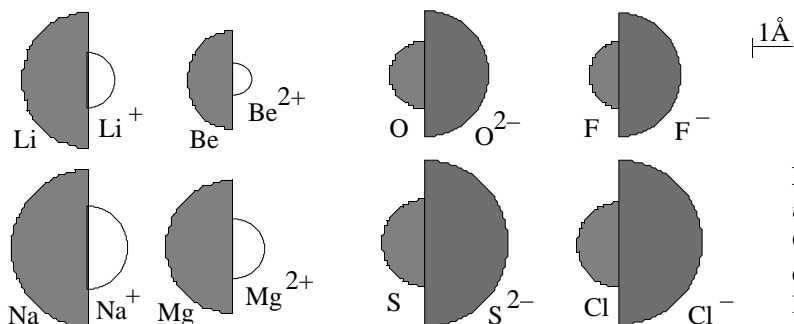


Figura 3.11. Los radios iónicos y atómicos de algunos elementos. Obsérvese que los cationes son menores que sus correspondientes átomos, pero los aniones son más grandes.

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

• El comportamiento periódico de las energías de ionización es inverso al del radio atómico (figuras 3.12 y 3.13): disminuye al bajar en un grupo y aumenta a lo largo de un periodo. Existen ciertas irregularidades que pueden ser justificadas por la estabilidad de los subniveles llenos o llenos a mitad.

Be 900 kJ mol⁻¹ B 799 kJ mol⁻¹ N 1400 kJ mol⁻¹ O 1310 kJ mol⁻¹

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

He 2372 kJ mol⁻¹ (primera)
 Li 519 kJ mol⁻¹ (primera) 7300 kJ mol⁻¹ (segunda)
 Be 900 kJ mol⁻¹ (primera) 1760 kJ mol⁻¹ (segunda) 14800 kJ mol⁻¹ (tercera)
 B 799 kJ mol⁻¹ (primera) 2420 kJ mol⁻¹ (segunda) 3660 kJ mol⁻¹ (tercera) 25000 kJ mol⁻¹ (cuarta)

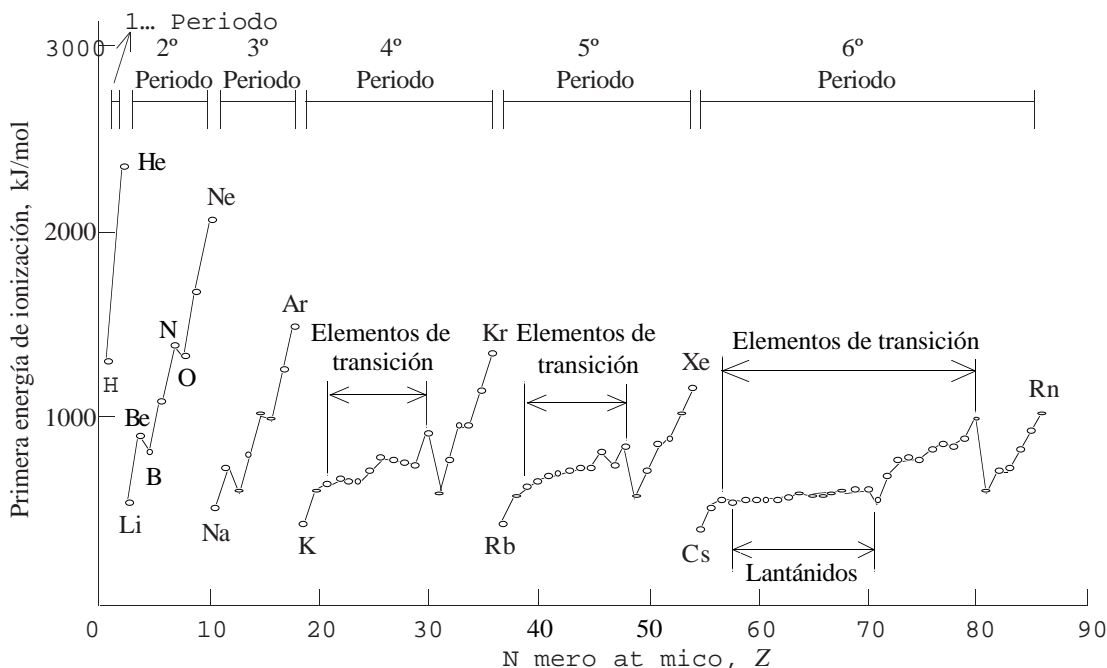


Figura 3.12. Gráfica de las primeras energías de ionización en los primeros 8 elementos

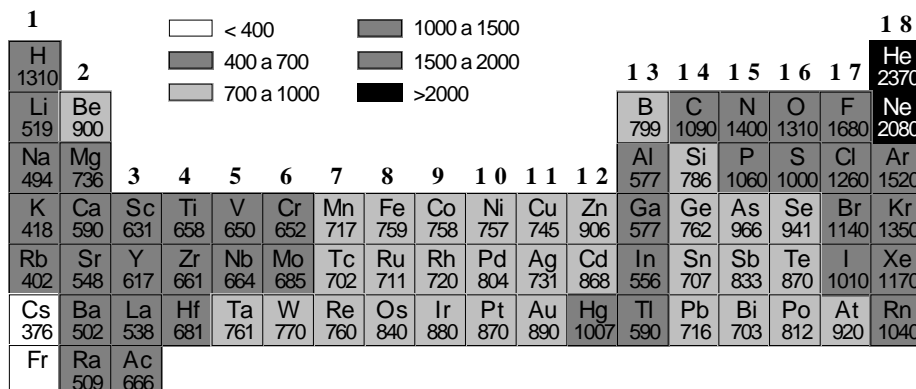


Figura 3.13. Variación de la primera energía de ionización (en kilojulios por mol) en los grupos principales y de transición externa de la tabla periódica.

Afinidad electrónica. La afinidad electrónica (EA) de un átomo es la energía que se *desprende* en el proceso $A(g) + e^- \rightarrow A^-(g)$. Un átomo tiene una alta afinidad electrónica cuando el proceso anterior es muy exotérmico. Con la excepción de los gases nobles, los elementos con altas energías de ionización tienen altas afinidades electrónicas. Sin embargo, el comportamiento periódico de las afinidades electrónicas es más complejo que el de las energías de ionización (figura 3.14). Las *segundas* afinidades son siempre endotérmicas. Así para el oxígeno, $EA_1 = -\Delta H_{EA1} = +142 \text{ kJ mol}^{-1}$, $EA_2 = -\Delta H_{EA2} = -844 \text{ kJ mol}^{-1}$.

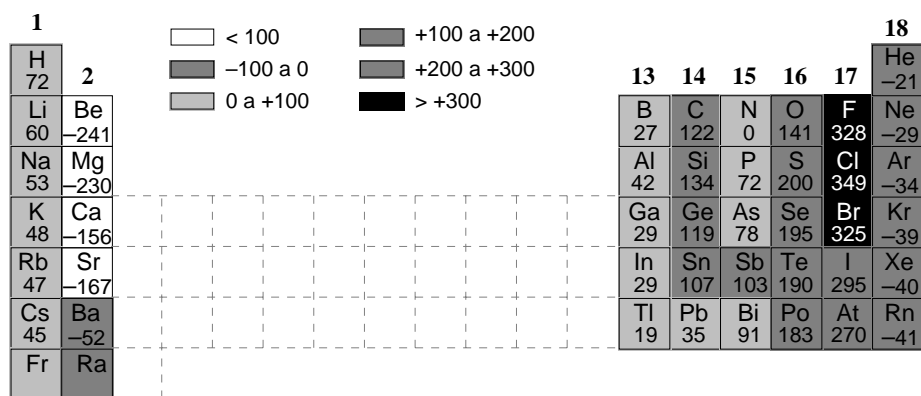


Figura 3.14. Variación de la primera electroafinidad (en kilojulios por mol) en los grupos principales de la tabla periódica.

Bibliografía

Atkins, págs. 231–275; Dickerson, págs. 250–348; Masterton, págs. 181–238; Russell, págs. 129–182; Whitten, págs. 99–143.

Bibliografía complementaria

- 1 T. Hey, P. Walters, “El universo cuántico”, Alianza Editorial, Madrid, **1989**, 211 págs.
- 2 R. P. Feynman, “¿Está Vd. de broma, sr. Feynman?”, Alianza Editorial, Madrid, **1987**, 403 págs.
- 3 R. P. Feynman, “¿Qué te importa lo que piensen los demás?”, Alianza Editorial, Madrid, **1990**, 290 págs.

Seminarios

- 3.1 Si se desplazan a la misma velocidad, ¿quien tiene mayor longitud de onda, un electrón o un protón?

el átomo de hidrógeno
- 3.2 ¿Cómo puede un electrón pasar a un estado excitado?.
- 3.3 ¿Cuáles son los cuatro números cuánticos de un electrón en el átomo de hidrógeno? ¿Cuáles son los valores permitidos para cada uno de ellos?
- 3.4 ¿Cuál es la principal diferencia entre una órbita de Bohr y un orbital en mecánica cuántica?.
- 3.5 Da el valor del momento cuántico azimutal y di cuántos orbitales tiene cada una de las siguientes subcapas:
 - a) 3s, b) 4p, c) 5p, d) 3d, e) 2s, f) 5s, g) 4f.
- 3.6 ¿Cuántos orbitales hay en cada una de las siguientes capas o subcapas?
 - a) capa $n = 1$, b) capa $n = 2$, c) capa $n = 3$, d) subcapa 3d, e) subcapa 4p.
- 3.7 ¿Cuáles de los siguientes orbitales no pueden existir?
 - a) 2d, b) 5p, c) 3f, d) 10s, e) 1p, f) 4f, g) 4g, h) 4d.
- 3.8 Di cuántos nodos radiales (esféricos) y angulares tiene cada uno de los siguientes orbitales:
 - a) 4s, b) 3d, c) 2p, d) 5p.
- 3.9 Di qué es lo que entiendes por orbital.
- 3.10 ¿Cuál es densidad de probabilidad para un orbital p_z en un punto de coordenadas radiales $r = 1 \text{ \AA}$, $\theta = 90^\circ$, $\phi = 45^\circ$?
- 3.11 ¿En qué dirección o direcciones es máxima la probabilidad de encontrar un electrón para un orbital:
 - a) s, b) p_x , c) d_{xy} , d) $d_{x^2-y^2}$?

átomos polielectrónicos
- 3.12 ¿Están siempre en el mismo orden los niveles de energía de los distintos orbitales, independientemente del átomo que se considere?
- 3.13 ¿Qué dice la regla de Hund? ¿Se puede sugerir alguna sencilla explicación física para el hecho de que los tres electrones 2p de un átomo de nitrógeno prefieran tener valores diferentes de sus números cuánticos magnéticos?

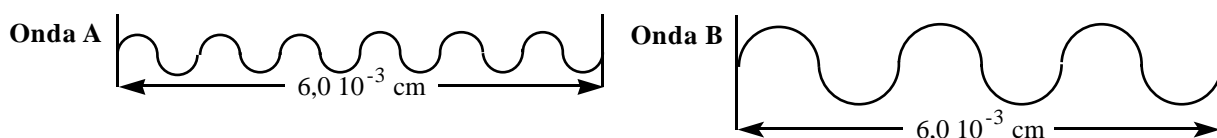
- 3.14 Escribe el símbolo y el nombre del elemento de número atómico más bajo que tenga:
a) un electrón p ; b) un subnivel p completo; c) un electrón f ; d) cinco electrones d .
- 3.15 Escribe la configuración electrónica en el estado fundamental de los siguientes átomos:
a) Li, b) C, c) Kr, d) Si, e) Co, f) Br, g) Sr, h) As, i) V, j) Cr, k) Nb, l) Fe, m) Au, n) Tl.
- 3.16 Escribe la configuración electrónica en el estado fundamental de los siguientes iones:
a) S^{2-} , b) Rb^+ , c) N^{3-} , d) Mg^{2+} , e) Ti^{4+} , f) Cl^- , g) Ga^{3+} , h) Fe^{2+} , i) Fe^{3+} , j) Tl^+ , k) Au^{3+} .
- 3.17 Di cuál de los siguientes átomos o iones debe ser paramagnético en su estado fundamental:
a) Li, b) Mg, c) S, d) Zn, e) Ba, f) Re, g) Cu^{2+} , h) Fe^{3+} .
- 3.18 ¿Cuáles de los siguientes átomos no tienen distribuciones esféricas totales de la nube de carga electrónica?:
a) Na, b) O, c) Ca, d) Xe, e) Cr, f) Mn.

propiedades periódicas

- 3.19 Define los siguientes términos: período, grupo, elemento representativo, elemento de transición, lantánido, metal alcalino, energía de ionización, afinidad electrónica.
- 3.20 ¿Qué ion crees que tendrá menor radio, Fe^{2+} o Fe^{3+} ?
- 3.21 Ordena los siguientes iones en orden decreciente de radio: Se^{2-} , S^{2-} , Te^{2-} , O^{2-} .
- 3.22 Las siguientes partículas son isoelectrónicas, es decir, tienen la misma configuración electrónica. Ordénalas según su radio decreciente: Ne, F^- , Na^+ , O^{2-} , Mg^{2+} .
- 3.23 La primera energía de ionización de un átomo es aquella que hay que suministrarle para arrancar el primer electrón, la segunda es la que hay que suministrarle para arrancar el segundo electrón, etc. ¿Por qué es mayor la segunda energía de ionización que la primera?
- 3.24 En cada uno de los siguientes pares de átomos, indicar cuál tiene la (primera) energía de ionización más alta, y cuál la afinidad más alta:
a) S y P, b) Al y Mg, c) Ar y K, d) K y Rb.
- 3.25 Di cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas:
a) El ion Na^+ es menor que el ion K^+ .
b) El ion Na^+ es menor que el átomo de Na.
c) El ion F^- es menor que el átomo de F.
d) Los iones de los metales alcalinos son más pequeños que los iones de los metales alcalino-térreos del mismo período.
e) La energía de ionización crece al bajar en el grupo.
f) Una razón por la que el helio no es reactivo es por su alta energía de ionización.
g) La primera energía de ionización del cesio es mayor que la del bario.
h) La primera energía de ionización del He^+ es la misma que la segunda del átomo de Helio.
i) La afinidad electrónica de un catión es mayor que la del átomo correspondiente.

Problemas

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



- 3.2 El efecto fotoeléctrico (figura 3.2) se utiliza en algunos dispositivos de alarma contra robo. El rayo de luz incide sobre el cátodo (-) y arranca electrones de su superficie. Estos electrones son atraídos hacia el ánodo (+), y el circuito eléctrico se cierra por medio de una batería. Si el rayo de luz se encuentra bloqueado por el brazo de un ladrón, el circuito eléctrico se rompe y salta el sistema de alarma. ¿Cuál es la máxima longitud de onda que se podría utilizar en un sistema de alarma si el cátodo de la célula es de wolframio y los electrones son arrancados del mismo con una energía cinética de $8,0 \cdot 10^{-19}$ J cuando la longitud de onda de la luz incidente es de exactamente $1,25 \cdot 10^3$ Å? ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s, $1 \text{ Å} = 10^{-10}$ m, $c = 2,998 \cdot 10^8$ m s⁻¹).
- 3.3 Calcula la longitud de onda, en nanómetros, de la línea de la serie de Balmer que resulta de la transición de $n = 3$ a $n = 2$ [\mathcal{R} vale $3,29 \cdot 10^{15}$ s⁻¹]. ¿En qué región del espectro electromagnético (figura 3.1) aparecerá?
- 3.4 La energía de ionización para el hidrógeno es la que debe absorber para separar el electrón, cuando éste está en el estado fundamental, $\text{H}(g) \rightarrow \text{H}^+(g) + e^-$. Calcula, a partir de la ecuación de Balmer, la energía de ionización del hidrógeno atómico gaseoso ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s, $c = 2,998 \cdot 10^8$ m s⁻¹, $\mathcal{R} = 3,29 \cdot 10^{15}$ s⁻¹, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹).

ecuación de de Broglie

- 3.5 Calcula la longitud de onda de
- un electrón que se desplaza a $3,0 \cdot 10^7$ m s⁻¹ [$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s, $m(e) = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg].
 - una pelota de 140 g que se mueve a 160 km/h.
- 3.6 Calcula la longitud de onda de:
- un electrón cuya energía es 10 keV [$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s, $m(e) = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg, $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ J].
 - una partícula de masa 125 g cuya velocidad es de 45 m/s.
-
- 3.7 Calcula la frecuencia de la luz necesaria para ionizar átomos de litio si la primera energía de ionización del litio es 520 kJ mol^{-1} ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹).
- 3.8 Se puede usar luz de 590 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9}$ m) de longitud de onda para excitar el electrón 3s del sodio a un orbital 3p. Dado que la energía de ionización del sodio en su estado fundamental es 494 kJ mol^{-1} , ¿cuál será la energía de ionización del átomo en su estado excitado $[\text{Ne}]3p^1$ ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s, $c = 2,998 \cdot 10^8$ m s⁻¹, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹).
- 3.9 La máxima longitud de onda de luz que puede expulsar un electrón de un ion Li^- y conseguir la formación de un átomo de litio neutro es 2000 nm. Calcula la entalpía de afinidad electrónica del litio ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s, $c = 2,998 \cdot 10^8$ m s⁻¹, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹).

Soluciones a los seminarios

- 3.1 Un electrón ya que su masa es menor.
- 3.2 Con una radiación electromagnética de frecuencia adecuada ($E = h\nu$).
- 3.3 Ver tabla 3.1.
- 3.4 En el modelo de Bohr, una órbita tiene una trayectoria y una energía definidas. En el modelo cuántico, el orbital tiene una energía, pero no una trayectoria, definidas.
- 3.5 Número de orbitales de una subcapa $= 2l + 1$: a), e) y f) $l = 0$, 1 orbital; b) y c) $l = 1$, 3 orbitales; ; d) $l = 2$, 5 orbitales; e) $l = 3$, 7 orbitales.
- 3.6 a) 1 orbital; b) 4 orbitales; c) 9 orbitales; d) 16 orbitales.
- 3.7 No pueden existir a), c), e) y g).
- 3.8 Nodos radiales $= n - l - 1$, nodos angulares $= l$, nodos totales $= n - 1$. a) 3 y 0; b) 0 y 2; c) 0 y 1; d) 3 y 1.
- 3.9 Un orbital, en sentido puro, es cada uno de los estados de energía electrónicos de un átomo o ión monoeléctrico, como el átomo de hidrógeno. En un átomo polielectrico, cada electrón *no* tiene en realidad un estado de energía independiente. Sin embargo, una aproximación que se realiza es suponer que sí son independientes (*aproximación orbital*), y, por extensión, a cada estado de energía de *un electrón* en un átomo polielectrico, se le llama *orbital*.

- 3.10 Nula.
- 3.11 a) En todas las direcciones la probabilidad es la misma; b) en el eje x ; c) en las bisectrices de los ejes x e y ; d) en los ejes x e y .
- 3.12 No. Ver figura 3.9.
- 3.13 Al colocar los tres electrones en tres orbitales distintos cuya mayor densidad se sitúa en distintas regiones del espacio, se minimizan las repulsiones interelectrónicas.
- 3.14 a) B; b) Ne; c) Ce (no el La, ya que su configuración electrónica es anómala, ver 3.6).
- 3.15 a) $[\text{He}]2s^1$; b) $[\text{He}]2s^2 2p^2$; c) $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$; d) $[\text{Ne}]3s^2 3p^2$; e) $[\text{Ar}]3d^7 4s^2$; f) $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^5$; g) $[\text{Kr}]5s^2$; h) $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^3$; i) $[\text{Ar}]3d^3 4s^2$; j) $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$; k) $[\text{Kr}]4d^4 5s^1$; l) $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$; m) $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$; n) $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$.
- 3.16 a) $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 = [\text{Ar}]$; b) $[\text{Kr}]$; c) $[\text{He}]2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$; d) $[\text{Ne}]$; e) $[\text{Ar}]$; f) $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 = [\text{Ar}]$; g) $[\text{Ar}]3d^{10}$; h) $[\text{Ar}]3d^6$; i) $[\text{Ar}]3d^5$; j) $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2$; k) $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^8$.
- 3.17 En negrita, los orbitales en los que hay electrones desapareados: a) $[\text{He}]2s^1$, paramagnético (1 electrón desapareado); b) $[\text{Ne}]3s^2$, diamagnético; c) $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$, paramagnético (2 electrones desapareados); d) $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$, diamagnético; e) $[\text{Xe}]6s^2$, diamagnético; f) $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^5 6s^2$, paramagnético (5 electrones desapareados); g) $[\text{Ar}]3d^9$, paramagnético (1 electrón desapareado); h) $[\text{Ar}]3d^5$, paramagnético (5 electrones desapareados).
- 3.18 Sí tienen distribución esférica: a) $[\text{Ne}]3s^1$; c) $[\text{Ar}]4s^2$; d) $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^6$; e) $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$; f) $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$.
No tienen distribución esférica: b) $[\text{He}]2s^2 2p^4$.
- 3.19 Ver teoría.
- 3.20 Fe^{3+} , porque tiene menos electrones y además los electrones que quedan son más atraídos por la carga nuclear al haber menos repulsiones (apantallamiento) entre ellos.
- 3.21 $r(\text{Te}^{2-}) > r(\text{Se}^{2-}) > r(\text{S}^{2-}) > r(\text{O}^{2-})$.
- 3.22 Al tener los mismos electrones, el tamaño dependerá de lo fuertemente que sean atraídos por el núcleo, es decir, de la carga nuclear: $r(\text{O}^{2-}) > r(\text{F}^-) > r(\text{Ne}) > r(\text{Na}^+) > r(\text{Mg}^{2+})$.
- 3.23 Porque al arrancar un electrón, los electrones que quedan son más atraídos por la carga nuclear al haber menos repulsiones (apantallamiento) entre ellos.
- 3.24 Ver 3.8.
- 3.25 Ciertas: a), b), f), h), i). Falsas: c), d), e), g).

Soluciones a los problemas

- 3.1 a) Onda A: $\lambda = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, $\nu = 3,0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$,
onda B: $\lambda = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, $\nu = 1,5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$;
b) $t = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ s}$.
- 3.2 $\lambda = 2,51 \cdot 10^3 \text{ \AA}$.
- 3.3 a) $\lambda = 656,3 \text{ nm}$. Aparecerá en el visible.
- 3.4 $E = 1320 \text{ kJ}$ para 1 mol de hidrógeno.
- 3.5 a) $\lambda = 2,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}$; b) $\lambda = 1,06 \cdot 10^{-34} \text{ m}$.
- 3.6 a) $\lambda = 1,23 \cdot 10^{-11} \text{ m}$; b) $\lambda = 1,18 \cdot 10^{-34} \text{ m}$.
- 3.7 $\nu = 1,30 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.
- 3.8 $4,84 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ por átomo, 291 kJ por mol.
- 3.9 $-9,94 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ por átomo, $-59,9 \text{ kJ}$ por mol.