

## ESTRUCTURA ATÓMICA

### Introducción

Con el desarrollo de la teoría atómica de Dalton, en 1.803, se dieron los primeros pasos sobre el conocimiento de la estructura de la materia. En su teoría postulaba que el átomo era indivisible, sin embargo, a fines del siglo XIX y a principios del XX diversas experiencias sugirieron que el átomo era divisible, es decir que se hallaba constituido por partículas subatómicas.

Thomson observó que, en ocasiones, escapaban partículas cargadas con electricidad negativa a las que denominó electrones. A partir de ello, Thomson concibió al átomo, como una esfera cargada positivamente, en cuyo interior se hallaban electrones en movimiento, a este modelo se lo conoce como *modelo del budín*.

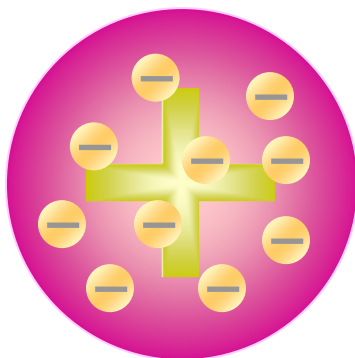


Figura 1. Modelo de Thomson

En 1.910, Rutherford llegó a la conclusión de que la carga eléctrica positiva del átomo, la de mayor peso, estaba concentrada en un pequeño volumen que denominó núcleo, admitiendo que los electrones giraban alrededor del mismo.

Cuatro años más tarde, Bohr estableció un modelo atómico según el cual los electrones seguían trayectorias circulares alrededor del núcleo, que denominó órbitas, pudiendo saltar de una a otra. Algo más tarde, Sommerfeld demostró matemáticamente que en general las órbitas deberían ser elípticas.

En 1.925, los estudios de Heisenberg, Dirac y Schrödinger determinaron que no puede hablarse de órbitas sino que únicamente es posible calcular la probabilidad de que un electrón se halle en un determinado instante.

En la actualidad, las ideas acerca del átomo siguen estas pautas probabilística y ondulatoria. Sin embargo, desde un punto de vista didáctico se enseñan todavía los modelos de Rutherford y de Bohr puesto que son fáciles de comprender y porque sirvieron de base a los estudios posteriores que profundizaron el conocimiento de la estructura del átomo.

### Naturaleza eléctrica de la materia

A mediados del siglo XIX Faraday informó resultados de experimentos que mostraban que el pasaje de la corriente eléctrica a través de las soluciones acuosas de algunas sustancias producía cambios químicos. Posteriormente Stoney indicó que tales hechos podían interpretarse postulando la existencia de unidades discretas de carga eléctrica, sugiriendo el nombre para cada una de ellas de electrón.

Simultáneamente, los físicos realizaban experimentos sobre conducción eléctrica a través de gases, los cuales permitieron establecer la existencia del electrón.

Estos experimentos fueron realizados en tubos de descarga conteniendo un gas a muy baja presión y dos electrodos conectados a una fuente de potencial elevado. La conexión produce una descarga de rayos. A estos rayos se los llamó “catódicos” porque se originan en el electrodo negativo (cátodo) y se dirigen al ánodo.

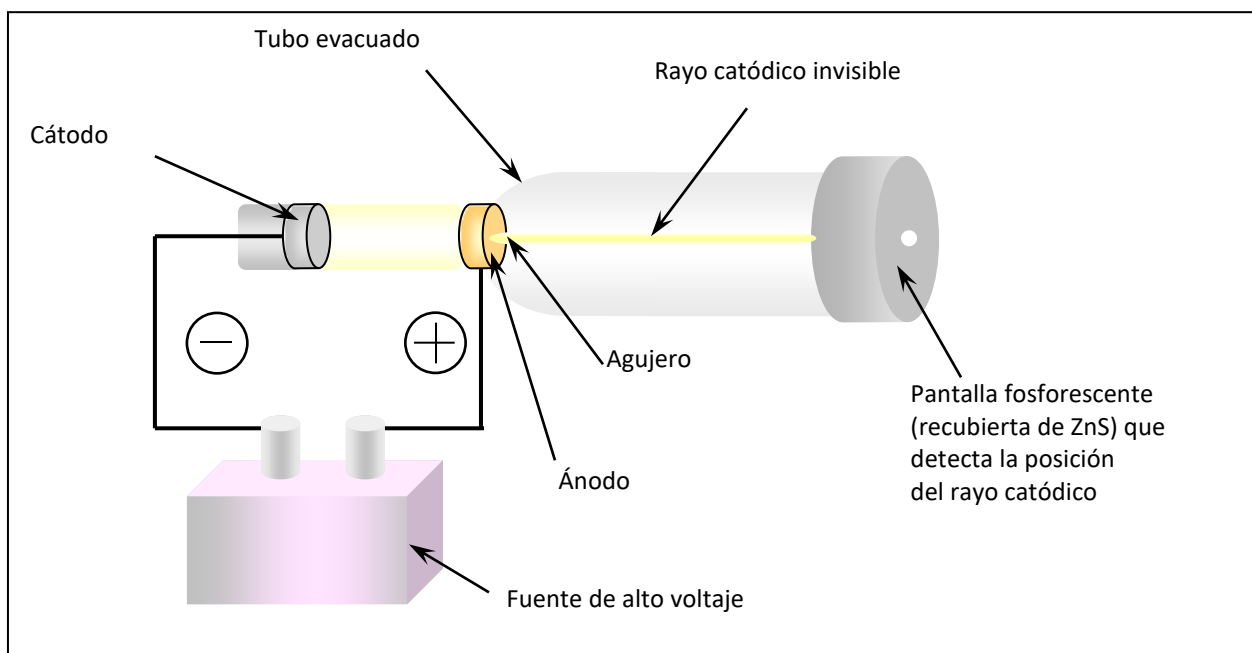


Figura 2. Tubo de descarga utilizado para la determinación de los rayos catódicos

En 1.879 Crookes demostró experimentalmente que estos rayos se desplazaban en línea recta y que poseían carga eléctrica. En 1.897 Thomson realizó una serie de experiencias que revelaban la presencia de cargas negativas en los rayos catódicos. Otras experiencias consistieron en interponer objetos tales como placas metálicas en la trayectoria de los rayos. Estos objetos se calentaban cuando los rayos chocaban contra ellos, lo que estaría demostrando la naturaleza corpuscular de los rayos catódicos. Estos rayos que provienen del cátodo poseen las mismas características al cambiar el gas del tubo por lo cual es posible afirmar que tales partículas son constituyentes a todos los materiales.

Resumiendo, los rayos catódicos se desplazan en línea recta, tienen carga eléctrica negativa y presentan naturaleza corpuscular.

Todas las sustancias que se encuentran en la naturaleza son eléctricamente neutras, por lo tanto, si en los gases usados por Thomson dentro del tubo de descarga se habían encontrado partículas negativas, deberían existir también partículas positivas.

En el año 1.886, Goldstein, utilizando tubos de descarga con cátodos perforados descubrió los rayos positivos, llamados rayos canales.

La existencia de estos rayos se explica suponiendo que los electrones atraídos hacia el ánodo, al atravesar el tubo, chocan con los átomos neutros del gas y si tienen energía suficiente, desprenden electrones de esos átomos. Al perder carga negativa, las cargas positivas resultantes se dirigen hacia el cátodo originando un haz de rayos positivos. Las características de estos rayos positivos dependen del gas residual del tubo.

Thomson interpretó los resultados de estas experiencias y pudo determinar la relación entre la masa ( $m$ ) expresada en gramos y la carga ( $q_e$ ) expresada en coulombios, de los electrones. El valor de esta relación

es:  $q_e/m = 1,76 \times 10^{-8} \text{ c/g}$ . Asimismo, pudo determinar los valores de  $m_e$  y  $m_p$  y la relación establecida entre ambos, llegando a la conclusión que la masa del protón es 1.835 veces mayor que la masa del electrón.

### Descubrimiento de los isótopos

Thomson mientras determinaba la relación  $q/m$  para los rayos positivos provenientes del neón, descubrió que dicha relación no tenía un valor único. Esto hacía suponer que en los rayos estudiados existían partículas de diferente masa.

Thomson pudo determinar que el neón está formado por dos tipos de átomos, uno de masa relativa igual a 20 y otro de masa igual a 22. A estos átomos se los denominó *isótopos*: pertenecen al mismo elemento pero que tienen masa diferente, es decir isótopos son aquellos elementos de igual número atómico (Z) y distinto número másico (A).

### Fenómenos de radiactividad

En el año 1.895, Roentgen, trabajando con el tubo de rayos catódicos, descubrió una clase de rayos a los que llamó rayos X. Estos rayos podían atravesar la materia, producir fluorescencia y ennegrecer placas radiográficas. Años después, se determinó que estos rayos no eran desviados por campos magnéticos o eléctricos y que son similares a rayos de luz ordinaria pero mucho más enérgicos.

En el año 1.896, Becquerel encontró que una sal de uranio emitía una radiación penetrante que se diferenciaba de los rayos X en que podía ser descompuesta, al ser sometida a un campo magnético fuerte, en tres componentes que se llamaron rayos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . La radiación  $\alpha$  consiste en partículas cargadas positivamente con un valor absoluto igual al doble de la carga del electrón y una masa igual a la que tiene el helio cuando ha perdido dos electrones. La radiación  $\beta$  está formada por partículas con la misma carga y masa que la de los electrones, La radiación  $\gamma$  en cambio, no tiene carga, se trata de una radiación electromagnética de alta energía al igual que los rayos X.

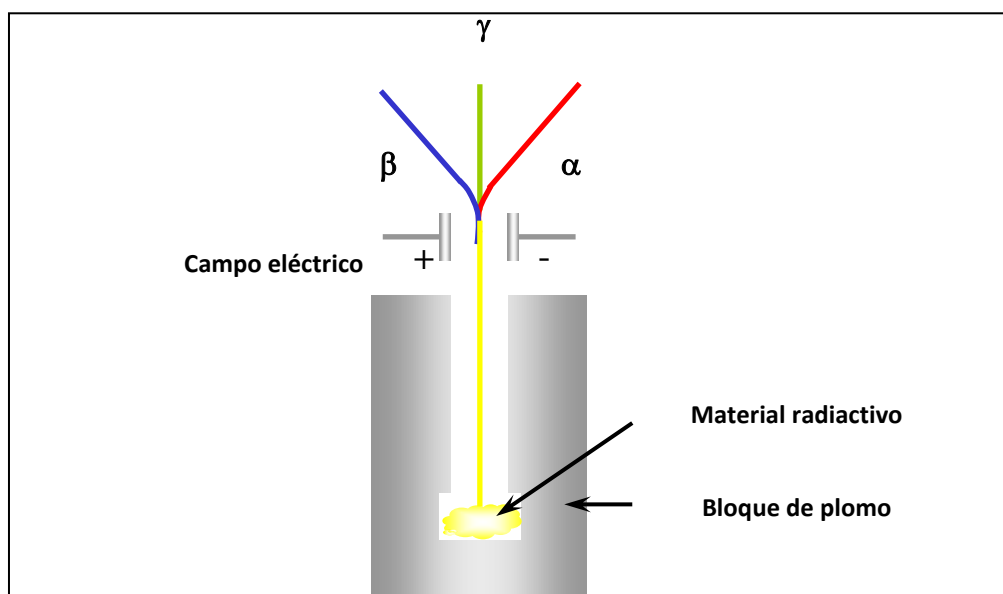


Figura 3. Tipos de radiación producidas por los materiales radiactivos

La emisión espontánea de este tipo de radiaciones es lo que se conoce como radiactividad y su descubrimiento constituyó una prueba experimental de que los átomos no son indivisibles, de ahí que tenga sentido hablar de "estructura del átomo".

### Modelo del átomo de Rutherford

El descubrimiento de la radiactividad contribuyó a avanzar en el intento de establecer un modelo atómico. En 1.906, Rutherford realizó el siguiente experimento: bombardeó con rayos  $\alpha$  una lámina de oro muy delgada, colocando detectores que pudieran informar hacia donde se dirigían dichas partículas luego de impactar sobre el oro.

El resultado fue sorprendente: las partículas  $\alpha$  al alcanzar el metal, salían despedidas en diferentes direcciones. La mayor parte seguía de largo, algunas se desviaban con distintos ángulos y unas pocas rebotaban contra la lámina de oro.

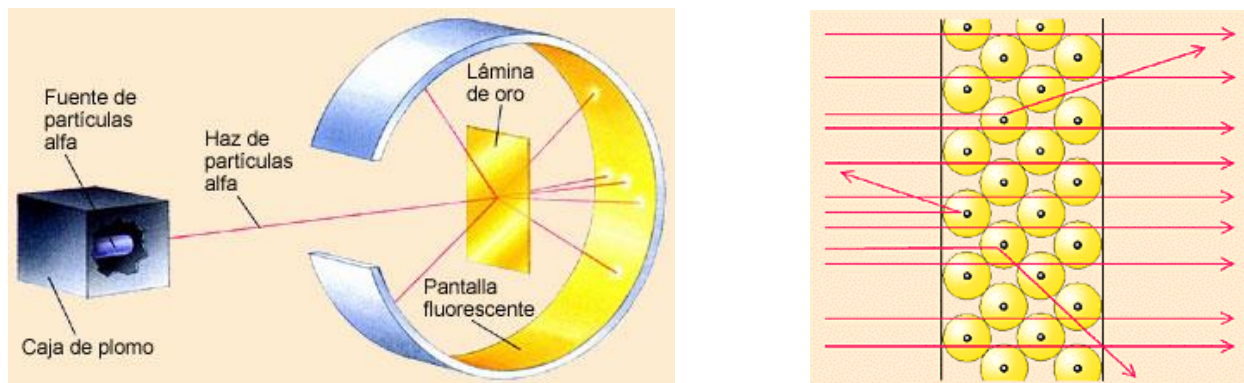


Figura 4. Explicación de los resultados de los experimentos de dispersión de las partículas  $\alpha$

De los resultados obtenidos Rutherford dedujo que:

- La mayor parte del espacio atómico estaría vacío.
- La masa del átomo estaría concentrada en centros muy pequeños denominados núcleos.
- Estos centros tendrían la misma carga de las partículas  $\alpha$  (positivas).

Sobre la base de la experiencia anterior, Rutherford propuso el siguiente modelo:

- *Los átomos están constituidos por un núcleo y electrones que giran a su alrededor.*
- *El núcleo es mucho más pequeño que el átomo y tiene carga positiva.*
- *Los electrones se mueven continuamente a cierta distancia alrededor del núcleo, manteniéndose atraídos por aquel debido a que poseen carga opuesta (negativa).*
- *La carga de todos los electrones es igual a la carga del núcleo.*
- *Entre el núcleo y los electrones solo hay un gran espacio vacío.*

El modelo de Rutherford representó un gran avance en la comprensión de la estructura atómica pero no pudo explicar cómo se distribuyen los electrones alrededor del núcleo, tampoco permitió explicar la interacción entre la luz y materia.

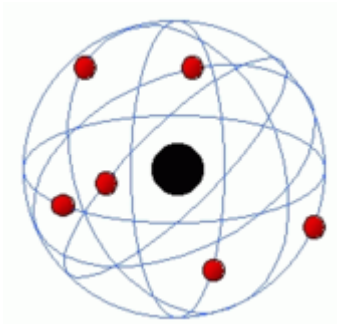


Figura 5. Modelo atómico de Rutherford

## La luz y la estructura atómica

### Naturaleza dual de la luz

Para explicar la naturaleza de la energía luminosa “luz” se propusieron dos teorías:

- Teoría corpuscular, la luz está formada por pequeñas partículas llamadas *fotones*
- Teoría ondulatoria, considera que la luz es energía que se desplaza con movimiento ondulatorio

Puede interpretarse al mismo tiempo como corpuscular y ondulatoria. Si consideramos el fenómeno luminoso como un fenómeno ondulatorio, se deben tomar en cuenta los siguientes parámetros:

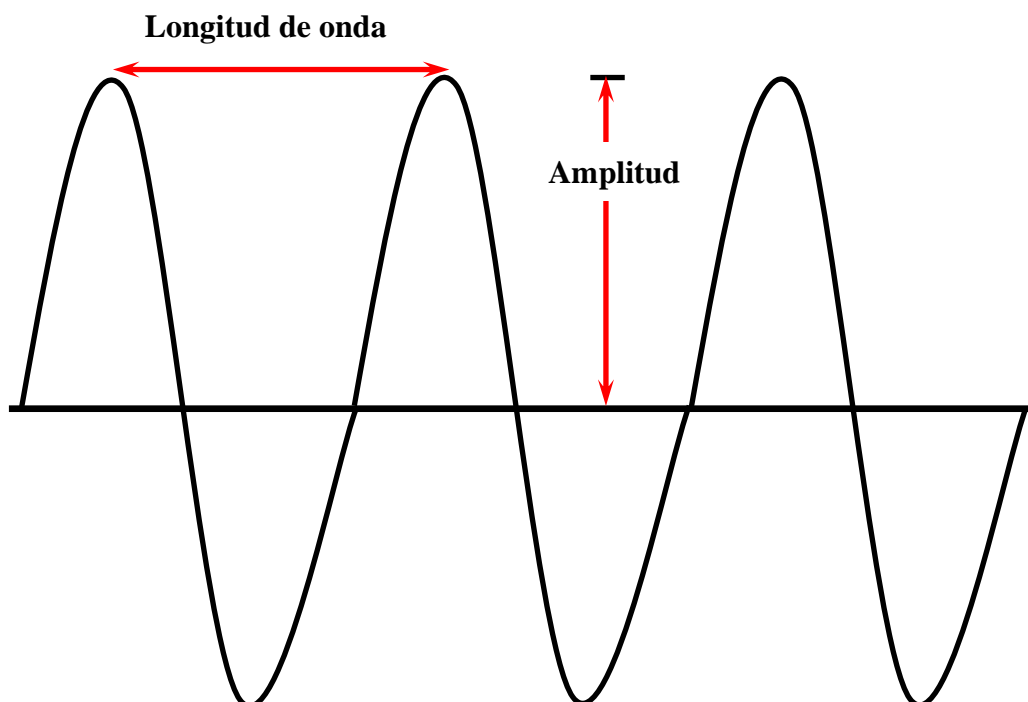


Figura 6. Onda electromagnética

Longitud de onda ( $\lambda$ ): distancia entre dos puntos adyacentes cualesquiera que tienen la misma posición relativa en ondas consecutivas.

Frecuencia ( $\nu$ ): número de  $\lambda$  que pasan por un punto dado en la unidad de tiempo.

A: amplitud, valor máximo de desplazamiento.

Podemos calcular la velocidad de onda mediante la siguiente relación:

$$c = \lambda \cdot \nu$$

donde c representa a la velocidad de la luz y es igual a  $3 \cdot 10^8$  m/s.

Cuando se hace pasar un haz de luz por un prisma se produce una separación de las distintas radiaciones según su longitud de onda, de esta manera se obtiene lo que se conoce como espectro.

El espectro visible es solo una parte del espectro de las ondas luminosas. El espectro completo está comprendido por rayos  $\gamma$ , rayos X, rayos ultravioletas, rayos visibles, rayos infrarrojos y ondas hertzianas.

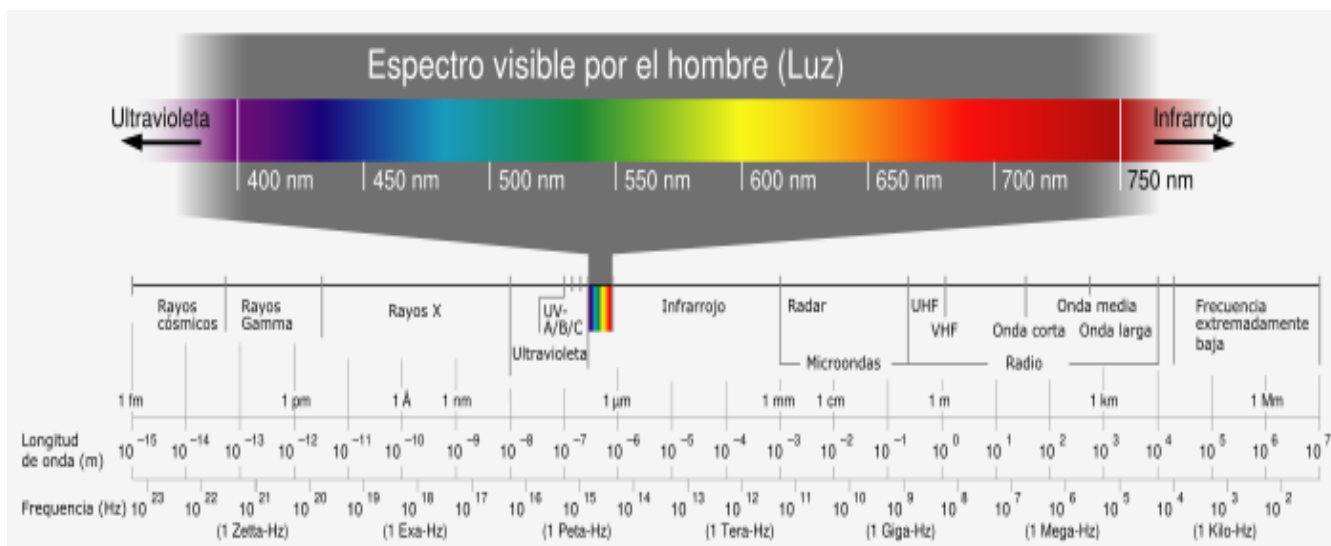


Figura 7. Espectro electromagnético

Si en lugar de luz blanca se utiliza como fuente de luz un tubo de descarga conteniendo un gas como por ejemplo hidrógeno atómico, al cual se le suministra energía mediante calor o descarga eléctrica se ve a la salida del prisma, sobre una pantalla, líneas aisladas de color. Esto es lo que se conoce como *espectro de emisión atómico*.

La luz emitida por el hidrógeno atómico no contiene todas las longitudes de onda como la luz blanca, contiene solo algunas, por ello presenta un espectro discontinuo. Otros elementos, colocados en las condiciones descritas para el hidrógeno atómico, producen espectros de emisión con líneas que corresponden a diferentes longitudes de onda. Las longitudes de onda correspondientes a las líneas son características de un elemento particular y pueden ser utilizadas para identificar un elemento dado.

### Naturaleza corpuscular de la luz. Teoría cuántica de la radiación

Los resultados obtenidos (espectros de líneas) no podían ser explicados por medio de los postulados de la física clásica. Estos postulados suponen que la emisión o absorción de la luz de un cuerpo incandescente debería ser continuo. Max Planck presentó hacia 1900 una nueva teoría donde postula que un cuerpo ni emite ni absorbe energía en forma continua, sino que lo hace en forma de "cuantos" de energía luminosa, estando caracterizado cada cuanto por una determinada frecuencia.

La relación entre energía y frecuencia viene dada por la ecuación de Planck:

$$E = h \cdot \nu$$

donde h se conoce como la constante de Planck y es igual a  $6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s

### Efecto fotoeléctrico

En 1888, Heinrich Hertz descubrió que cuando la luz choca con la superficie de ciertos metales, se emiten electrones. Este fenómeno se denomina efecto fotoeléctrico y sus características más sobresalientes son:

- Los electrones no son expulsados a menos que la radiación posea una frecuencia por sobre un cierto valor umbral característico de cada metal.
- Los electrones son expulsados inmediatamente, sin importar cuán baja sea la intensidad de la radiación.
- La energía cinética de los electrones expulsados aumenta linealmente con la frecuencia de la radiación incidente.

Estas observaciones no podían ser explicadas por la teoría ondulatoria clásica. No obstante, Albert Einstein demostró que era exactamente lo que debería esperarse como una interpretación corpuscular de la radiación. Propuso que la radiación electromagnética tiene propiedades corpusculares y que las “partículas” de luz, denominadas fotones por G. N. Lewis, tienen una energía característica dada por la ecuación de Plank.

En el modelo corpuscular, un fotón de energía  $h \nu$  golpea a un electrón que absorbe la energía del fotón. Si la energía del fotón es mayor que la energía de unión del electrón a la superficie, una magnitud conocida como función trabajo, se libera un fotoelectrón. Así, la luz de menor frecuencia que produce el efecto fotoeléctrico es la frecuencia umbral y cualquier energía superior a la función trabajo aparece como energía cinética en los fotoelectrones emitidos.

### Modelo atómico de Bohr

En el año 1913, Bohr propuso un modelo atómico basado en la teoría cuántica de Planck. El modelo que Bohr propuso para el átomo de hidrógeno consistió en un núcleo de carga positiva y un electrón girando alrededor de él en una órbita circular.

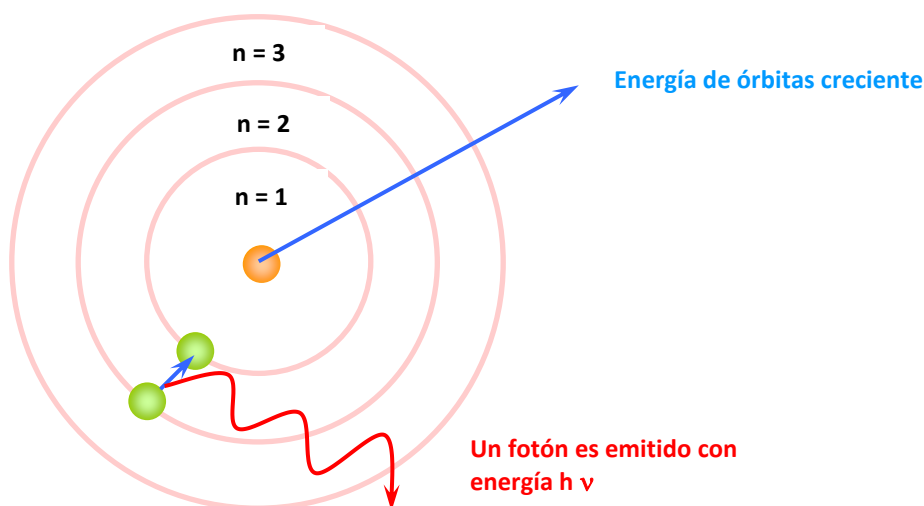


Figura 8. Modelo atómico de Bohr

Los postulados establecidos por Bohr fueron los siguientes:

- *El electrón se puede mover solo en determinadas órbitas caracterizadas*
- *Cuando el electrón se encuentra en dichas órbitas no emite ni absorbe energía (estado estacionario)*
- *Al suministrarle al átomo energía externa, el electrón puede pasar o “excitarse” a un nivel de energía superior (órbita de mayor radio)*
- *Durante la caída del electrón de un nivel de mayor energía (más alejado del núcleo) a uno de menor energía (más cerca del núcleo) se libera o emite energía*
- *Al pasar el electrón de un nivel a otro se absorbe o se libera un cuanto de energía cuyo valor está relacionado con la frecuencia absorbida o emitida según:*

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

donde  $\Delta E$  es la diferencia de energía entre los niveles considerados.

De acuerdo con esto, cuando el átomo de hidrógeno es excitado por una fuente de energía externa, el electrón que estaba en su estado de menor energía o “estado fundamental” pasa a niveles de energía superiores. Cuando vuelve a los estados inferiores, emite dicha energía y cada diferencia entre dos niveles energéticos representa una línea en el espectro de emisión con una frecuencia determinada. Cuanto mayor sea la diferencia entre dos niveles de energía, mayor será el salto o transición del electrón y por lo tanto, se requerirá más energía para producir dicho salto y será mayor la energía emitida por el electrón cuando regrese al nivel inferior.

Los niveles energéticos fueron designados por Bohr como capas electrónicas K, L, M, etc. en función de energía creciente.

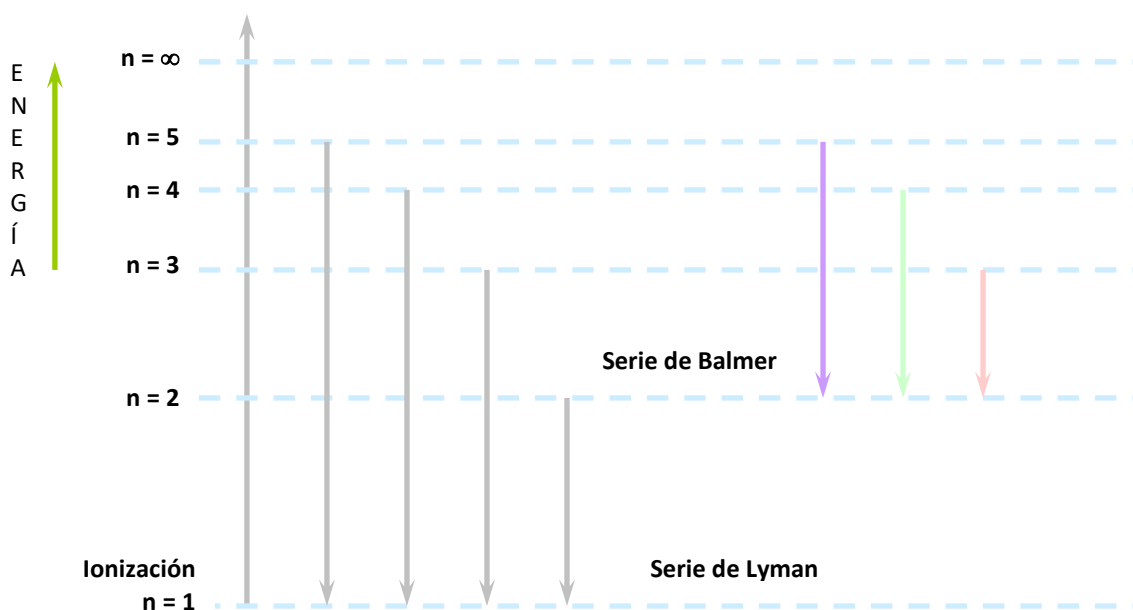


Figura 9. Diagrama de niveles de energía para el átomo de hidrógeno



El éxito del modelo atómico de Bohr radicó en el hecho de que permitió explicar perfectamente el espectro de emisión obtenido para el hidrógeno atómico, e incluso permitió calcular las frecuencias de las distintas líneas espectrales con una muy buena concordancia con los resultados experimentales.

Es posible calcular el valor de  $\lambda$  utilizando la ecuación de Rydberg:

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

donde R es la constante de Rydberg, para el hidrógeno tiene un valor de  $109678 \text{ cm}^{-1}$ .

### Limitaciones del modelo de Bohr

A pesar de los logros del modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno y átomos hidrogenoides, la teoría presenta algunas limitaciones. Desde un punto de vista experimental, no puede explicar los espectros de emisión de átomos con más de un electrón. Desde un punto de vista básico, la teoría de Bohr es una mezcla complicada de física clásica y no clásica. Bohr comprendió que no hay una justificación para el postulado del momento angular cuantizado para forzar al electrón a situarse en una órbita circular.

La mecánica cuántica moderna sustituyó a la teoría de Bohr en 1926. La cuantización de la energía y el momento angular surgieron de los postulados de esta nueva teoría cuántica sin ser necesarias suposiciones adicionales. La teoría de Bohr suministró el paradigma desde la física clásica a la física cuántica: el salto cuántico.

### Dualidad onda partícula

Para explicar el efecto fotoeléctrico, Einstein sugirió que la luz tiene propiedades semejantes a las de las partículas y que está constituida por fotones. Sin embargo, otros fenómenos, como la dispersión de la luz por un prisma produciendo un espectro, se comprenden mejor en términos de la teoría ondulatoria de la luz. Por lo tanto, la luz parece tener una naturaleza dual.

En 1924, Louis De Broglie considerando la naturaleza de la luz y de la materia, formuló una proposición sorprendente: *las partículas pequeñas de materia a veces pueden mostrar propiedades ondulatorias*.

Conociendo la ecuación de Einstein,  $E = m \cdot c^2$  donde m es la masa relativista del fotón y c es la velocidad de la luz. Combinó esta ecuación con la relación de Planck para la energía de un fotón  $E = h \cdot \nu$ , de la siguiente manera:

$$h \cdot \nu = m \cdot c^2$$

$$h \cdot \nu / c = m \cdot c = p$$

donde p es el momento del fotón. Utilizando la relación  $\nu \cdot \lambda = c$ , se obtiene  $p = h/\lambda$ .

Para aplicar esta ecuación a una partícula material, como un electrón, De Broglie sustituyó el momento p por su equivalente, el producto de la masa de la partícula, m, y su velocidad, v. Cuando se hace esto se llega a la famosa relación de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

El carácter ondulatorio de los electrones fue detectado mediante la demostración de que producían imágenes de difracción. El experimento se llevó a cabo inicialmente en 1925 por dos científicos estadounidenses, Clinton Davisson y Lester Germer, quienes orientaron un haz de electrones rápido hacia un único cristal de níquel. La disposición regular de los átomos en el cristal, con sus centros separados por 250

pm actúa como una rendija que difracta las ondas; como resultado se observaron un patrón de difracción. Actualmente, la difracción de los electrones es una técnica importante para determinar la estructura de las moléculas y para la exploración de las estructuras de las superficies sólidas.

### Principio de Incertidumbre

Durante la década de 1920, Niels Bohr y Werner Heisenberg consideraron experimentos hipotéticos para establecer con qué precisión se puede determinar el comportamiento de las partículas subatómicas. Las dos variables que deben medirse son la posición de la partícula ( $x$ ) y su momento ( $p$ ). Concluyeron que siempre debe haber incertidumbres en la medida, de modo que el producto de la incertidumbre de la posición,  $\Delta x$ , por la incertidumbre en el momento,  $\Delta p$ , es:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h/4\pi$$

Esta expresión corresponde al *principio de incertidumbre de Heisenberg* y significa que no se puede medir simultáneamente la posición y el momento de una partícula con precisión.

### Funciones de onda y niveles de energía

El concepto de onda de De Broglie, asociada a una partícula pequeña como el electrón, significa que esta no puede localizarse con precisión, por lo tanto, resulta evidente que el modelo de Bohr debía ser modificado.

En 1926 Schrödinger comenzó un importante capítulo en el terreno de la física llamado *Mecánica Cuántica*. Schrödinger propuso una ecuación matemática llamada *ecuación de onda*, referida al sistema formado por un núcleo y un electrón en movimiento. Al resolverla obtuvo un conjunto de funciones matemáticas llamadas *funciones de onda orbital* ( $\psi$ ) que describen el movimiento y el estado energético del electrón, dentro de los límites impuestos por el principio de incertidumbre. La función de onda  $\psi = \psi(x, y, z)$  toma un único valor para cada punto del espacio, caracterizado por el valor de las coordenadas  $x, y, z$ , tomando como origen de coordenadas el núcleo.

El valor de  $\psi^2$  caracteriza la probabilidad de encontrar un electrón en una cierta región del espacio. Esta probabilidad es alta cerca del núcleo y disminuye al aumentar la distancia al mismo. Para tener una imagen física del movimiento electrónico suele representarse una región del espacio cuya superficie externa presenta un valor de probabilidad constante. Asociamos la denominación orbital a esa imagen física. Se obtiene entonces una imagen distinta del electrón, en lugar de pensar en una pequeña partícula en movimiento claramente delimitado podemos pensar en una partícula de la cual solo conocemos la probabilidad de encontrarla en cada región del espacio, o bien en una nube de distribución de carga negativa.

La mecánica ondulatoria dice que ni la imagen de partícula ni el concepto de onda representan exactamente al electrón, se trata solo de simplificaciones para poder llegar a una imagen que sea posible comprender.

### Números cuánticos

Al resolver la ecuación de Schroedinger surgen valores numéricos conocidos como números cuánticos.

Número cuántico principal (n): el valor de este número cuántico está relacionado con la energía asociada al electrón y con el volumen o tamaño del orbital. Puede tomar valores enteros positivos que representan los diferentes niveles de energía de los electrones.

QUÍMICA GENERAL  
 QUÍMICA GENERAL E INORGÁNICA

**Número cuántico azimutal (l):** está relacionado con la forma del orbital. Cada nivel está formado por uno o más subniveles y cada uno de estos subniveles está caracterizado por un valor del número cuántico azimutal. Puede tomar valores desde 0 hasta (n-1) y está caracterizado por letras.

*Número cuántico azimutal 0 1 2 3; letra que designa al subnivel s p d f*

**Número cuántico magnético (m):** está relacionado con la orientación espacial del orbital. Puede tomar los siguientes valores (-l.....0....+l).

Para l = 0, m solo puede tomar el valor 0, es decir que existe una sola forma en que el orbital s puede orientarse en el espacio (simetría esférica).

Para l = 1, m toma los siguientes 3 valores (-1, 0 y +1). El orbital p puede orientarse de tres formas distintas en el espacio según los ejes cartesianos: p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub> formando ángulos de 90° entre sí.

Para l = 2, m puede tomar 5 valores (-2, -1, 0, +1, +2), por lo tanto, habrá 5 orientaciones espaciales diferentes para los orbitales d.

Estas diferentes orientaciones espaciales de los orbitales no implican un diferente contenido energético, así los orbitales p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub> y p<sub>z</sub> están asociados a un mismo valor de energía. Se los denomina *orbitales degenerados*.

Número cuántico principal	Número cuántico azimutal	Subnivel	Número cuántico magnético	Designación del orbital
1	0	s	0	1s
2	0	s	0	2s
2	1	p	-1	2p <sub>y</sub>
2	1	p	0	2p <sub>z</sub>
2	1	p	+1	2p <sub>x</sub>
3	0	s	0	3s
3	1	p	-1	3p <sub>y</sub>
3	1	p	0	3p <sub>z</sub>
3	1	p	+1	3p <sub>x</sub>
3	2	d	-2	3d <sub>xy</sub>
3	2	d	-1	3d <sub>yz</sub>
3	2	d	0	3d <sub>z</sub> <sup>2</sup>
3	2	d	+1	3d <sub>xz</sub>
3	2	d	+2	3d <sub>x</sub> <sup>2</sup> -d <sub>y</sub> <sup>2</sup>

Todos los orbitales con el mismo valor de n se encuentran en la misma **capa electrónica principal** o **nivel principal**, y todos los orbitales con los mismos valores de n y l están en la misma **subcapa** o **subnivel**. Es decir, para un mismo valor de **n**, la energía asociada a los electrones en los diferentes grupos de orbitales es distinta. Dicha energía está relacionada con el valor de **n**, pero influye además el valor de **l**.

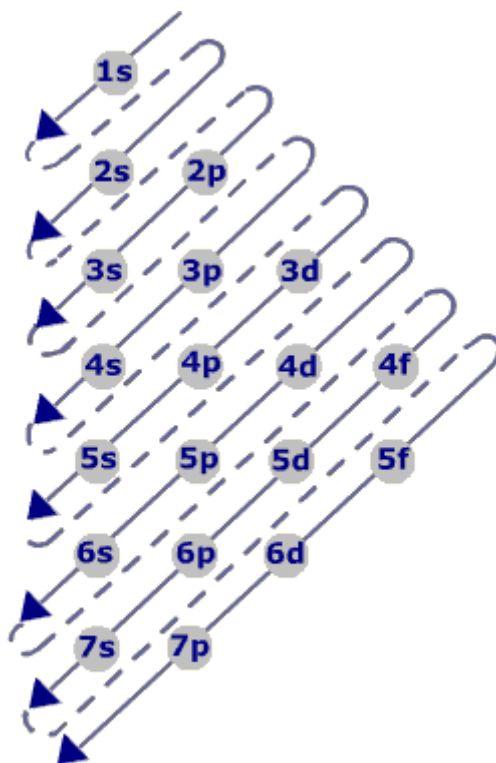
La diferencia de energía entre dos orbitales cuyos números cuánticos principales son distintos, es mucho mayor que la diferencia de energía entre subniveles que corresponden a un mismo número cuántico principal. Además, la diferencia de energía entre los primeros niveles es mucho más importante que en los niveles superiores.

En general se da la siguiente regularidad: los subniveles **ns**, **(n-1)d** y **(n-2)f** se diferencian poco en energía y siempre tienen menor energía que el subnivel **np**.

El número total de orbitales en un nivel con número cuántico principal  $n$  es  $n^2$ .

En resumen, la localización de un electrón en un átomo se describe por una función de onda que da lugar a un orbital atómico; los orbitales atómicos se designan por los números cuánticos  $n$ ,  $l$  y  $m_l$  y se agrupan en niveles y subniveles.

Existe la Regla de las Diagonales o de Aufbau para recordar el orden de energía creciente de los subniveles atómicos:



Además de los tres números cuánticos que provienen de la solución de la ecuación de onda, para explicar completamente las características de los espectros de líneas fue necesario incorporar otro número cuántico  $s$ , llamado spin, que proviene del hecho de que el electrón se comporta como si estuviese girando sobre sí mismo.

Número cuántico de spin: Puede tomar solamente dos valores,  $+1/2$  y  $-1/2$  que indican un sentido igual o contrario a la agujas de un reloj. Si un electrón tiene el mismo sentido de giro sobre sí mismo que otro, se dice que tienen igual spin, en caso contrario, cuando uno gira en un sentido y el otro en sentido opuesto, tienen spin contrario, uno de ellos es  $+1/2$  y el otro es  $-1/2$ , se dice que están apareados.

**El nivel está caracterizado por  $n$**   
**El subnivel está caracterizado por  $n, l$**   
**El orbital está caracterizado por  $n, l, m$**   
**El electrón está caracterizado por  $n, l, m, s$**

### Orbitales atómicos

El orbital  $s$  se dibuja con su superficie de contorno o límite. Sin embargo, a pesar de que una superficie límite es más fácil de representar, no brinda la mejor descripción de un átomo; un átomo tiene límites poco definidos. Es probable encontrar un electrón solo dentro de la superficie límite del orbital. Un orbital  $s$  tiene forma esférica. Los de mayor energía poseen mayor diámetro. También poseen una variación radial más compleja con nodos (donde la probabilidad de encontrar el electrón es nula) en localizaciones que pueden determinarse examinando las funciones de onda.

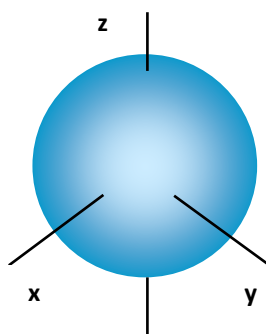


Figura 10. Orbital  $s$

Un orbital  $p$  posee dos lóbulos de signo opuesto, separados por una región plana denominada plano nodal, la cual atraviesa al núcleo y donde la probabilidad de encontrar al electrón es 0. Existen tres orbitales  $p$  en cada subnivel, correspondientes a los números cuánticos  $+1$ ,  $0$  y  $-1$ , sin embargo, los químicos se refieren a los orbitales  $p$  de acuerdo a los ejes a lo largo de los cuales yacen los lóbulos, por lo tanto, surgen los orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ .

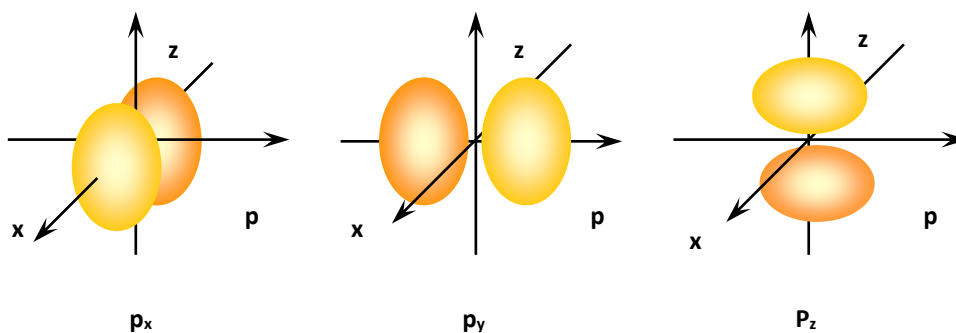


Figura 11. Orbitales  $p$

Los orbitales  $d$  son cinco. Cada orbital  $d$  posee cuatro lóbulos, con excepción del orbital designado como  $d_{z^2}$ , que representa una forma más complicada.

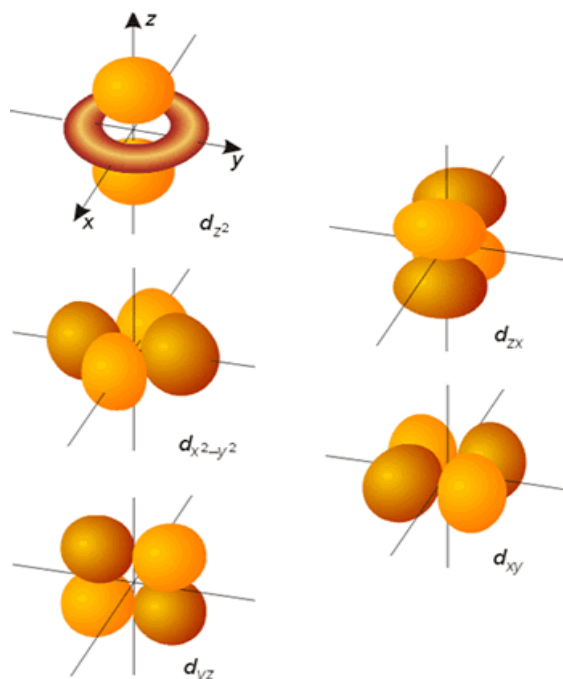


Figura 11. Orbitales d

Los orbitales f son siete con formas aún más complicadas.

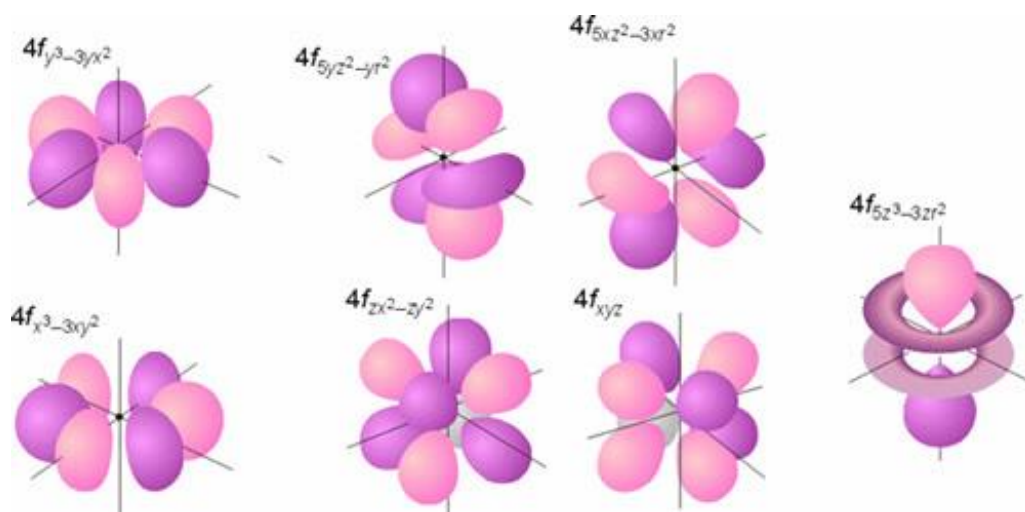


Figura 13. Orbitales f

### Principio de construcción

La estructura electrónica de un átomo determina sus propiedades químicas, entonces es muy importante poder describirla. Para hacerlo se escribe la configuración electrónica del átomo: una lista de todos sus orbitales ocupados con el número de electrones que contiene cada uno. En el estado fundamental de un átomo multielectrónico, los electrones ocupan los orbitales atómicos de manera tal que la energía total del átomo es mínima.

Cada electrón en un átomo está descrito por un conjunto de valores de cuatro números cuánticos ( $n$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $s$ ).

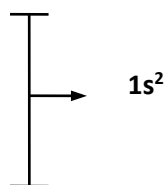
Cada conjunto de números cuánticos está sujeto a una restricción expresada por el *Principio de Exclusión de Pauli*: en un átomo no existen dos electrones cuyos conjuntos de números cuánticos sean iguales.

Al indicar los orbitales asociados a los diferentes electrones de un átomo, se está indicando la *configuración electrónica* del mismo.

El átomo de hidrógeno posee un solo electrón, al que le corresponde el nivel de energía más bajo posible, o sea  $n = 1$ . Si  $n = 1$ ,  $l = 0$ ; corresponde al orbital  $1s$ , por lo tanto, su configuración electrónica será  $1s^1$ . Para el He que tiene dos electrones será  $1s^2$ . Los dos electrones del átomo de helio deben tener spin opuestos, o sea  $-1/2$  y  $+1/2$ , para cumplimentar el Principio de Exclusión de Pauli, se dice que están apareados.

Los números cuánticos de los electrones del orbital  $1s$  serán:

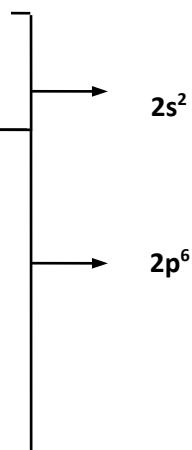
$n$	$l$	$m$	$s$
1	0	0	+1/2
1	0	0	-1/2



A los orbitales  $s$  de los distintos niveles siempre le corresponderán dos electrones como máximo, porque el valor de  $l$  para dichos orbitales es cero.

Para  $n = 2$  se tienen todas las posibilidades de combinación de números cuánticos que se muestran a continuación:

$n$	$l$	$m$	$s$
2	0	0	+1/2
2	0	0	-1/2
2	1	-1	+1/2
2	1	-1	-1/2
2	1	0	+1/2
2	1	0	-1/2
2	1	+1	+1/2
2	1	+1	-1/2



Los electrones ocupan los orbitales de un mismo subnivel según la *regla de máxima multiplicidad de Hund*, esta regla dice que los electrones están en diferentes orbitales con spin paralelos, es decir que tienen tendencia a ocupar diferentes orbitales del mismo subnivel, dando un orden de "llenado" en que hay la máxima cantidad de orbitales semillenos.

Como ya se expuso, a los orbitales  $p$  de un determinado nivel de energía le pueden corresponder como máximo hasta 6 electrones con sus números cuánticos distintos. Los electrones quedarán distribuidos

QUÍMICA GENERAL  
QUÍMICA GENERAL E INORGÁNICA

de la siguiente manera: 2 en el  $p_x$ , 2 en el  $p_y$  y 2 en el  $p_z$ . En cambio, a los orbitales d le corresponderán 10 electrones como máximo y a los orbitales f hasta 14 electrones.

En conclusión, para determinar la configuración electrónica de átomos polielectrónicos debemos considerar, en primer término, el diagrama de energía de los orbitales atómicos y luego asignar a cada uno de ellos los electrones, teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund.

En algunos átomos, su configuración electrónica (CE) no concuerda con la que se obtiene de hacer uso de las reglas de las diagonales.

Si analizamos el caso del Cu (29) y del Cr (24) encontramos:

CE Teórica	CE Real
Cu (29) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$
Cr (24) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

La razón de esta desviación es la tendencia que presentan los átomos o los iones a tener los subniveles p, d o f completos o semicompletos. Estos subniveles completos o semicompletos le confieren estabilidad adicional al átomo.