

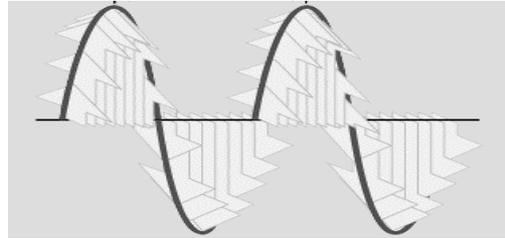
## Tema 3: Estructura atómica (II): Estructura electrónica del átomo

- 3.1 Radiación y materia: espectros atómicos y efecto fotoeléctrico
- 3.2 Teoría cuántica de Planck-Einstein
- 3.3 Dualidad onda-corpúsculo
- 3.4 El modelo atómico de Bohr.
- 3.5 Principio de incertidumbre de Heisenberg y Mecánica Cuántica.
- 3.6 Ecuación de Schrödinger.
- 3.7 Modelo mecanocuántico del átomo
- 3.8 Átomos polielectrónicos y configuración electrónica.

### 3.1 Radiación y materia: espectros atómicos y efecto fotoeléctrico

#### Radiación electromagnética

La radiación electromagnética es la propagación en forma de onda de un campo eléctrico y magnético oscilante.



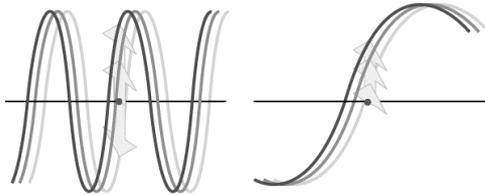
30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

2

Relación entre longitud de onda,  $\lambda$ , y frecuencia,  $\nu$

$$\lambda \times \nu = c \quad (c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})$$



Longitud de onda pequeña  
Alta frecuencia

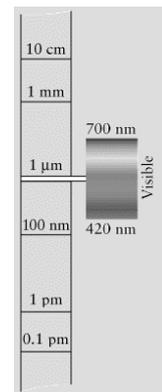
Longitud de onda larga  
Baja frecuencia

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

3

#### El espectro electromagnético



Ondas de Radio  
Microondas  
Infrarrojo  
Ultravioleta  
Rayos X  
Rayos  $\gamma$

30/09/2005

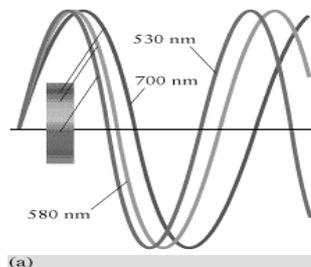
Fundamentos de Química.Tema 3

4

Rango de  $\lambda$  de la radiación visible = 400 nm-700 nm

Cada color corresponde a una longitud de onda

La luz blanca se obtiene de la suma de distintas longitudes de onda



(a)

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

5

#### Importancia de la interacción entre radiación y materia en Química

- 1 Avance en el conocimiento histórico de la estructura atómica
- 2 Técnicas experimentales actuales de determinación de la estructura molecular

ESPECTROSCOPÍA (absorción/emisión de energía)      DIFRACCIÓN (NO absorción/emisión de energía)

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

6

### Difracción y patrones de difracción

El experimento de la doble rendija de Young

30/09/2005      Fundamentos de Química.Tema 3      7

### Difracción y técnicas de difracción

Para que aparezca patrón de difracción la distancia entre las rendijas ha de ser del orden de la longitud de onda de la radiación utilizada

Para obtener información de la estructura atómica y molecular en química necesitamos longitudes de onda del orden de los tamaños típicos atómicos y de las distancias de enlace:

**- 1 Å (= 10<sup>-10</sup> m)**

Difracción de rayos X      Difracción de electrones      Difracción de neutrones

30/09/2005      Fundamentos de Química.Tema 3      8

### Patrón de difracción de rayos X de la molécula de ADN

30/09/2005      Fundamentos de Química.Tema 3      9

### Patrón de difracción de la molécula de ADN (2)

vVisto desde un lado una hélice se puede visualizar como un conjunto de planos dispuestos en zig-zag

vLa disposición en zig-zag produce manchas separadas en el patrón de difracción

vUn patrón de difracción en forma de X es consistente con una hélice. El ángulo en el centro está relacionado con el ángulo en el que las hebras alternadas de la hélice están inclinadas una con respecto a la otra

30/09/2005      Fundamentos de Química.Tema 3      10

### Espectros atómicos

Los espectros de emisión de los elementos son discontinuos, contienen líneas discretas a longitudes de onda definidas y específicas de cada elemento

Espectro de emisión del hidrógeno:

30/09/2005      Fundamentos de Química.Tema 3      11

### La ecuación de Balmer

Experimentalmente (1885) se comprobó que las líneas de la serie de Balmer del espectro de emisión del hidrógeno aparecen a frecuencias que cumplen la ecuación:

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

Donde  $n$  es un número entero mayor que 2 y  $R$  es la cte de Rydberg

$n = 3 \rightarrow$  Frecuencia de la línea roja

$n = 4 \rightarrow$  Frecuencia de la línea azul-verdosa, etc...

30/09/2005      Fundamentos de Química.Tema 3      12

### Otros espectros atómicos

• Otras series del espectro del hidrógeno y otros elementos aparecen a frecuencias que cumplen relaciones matemáticas similares (aunque más complejas) a la ecuación de Balmer

• Los espectros atómicos se han utilizado desde su descubrimiento para detectar elementos (por ejemplo en las estrellas) e incluso algunos elementos como el cesio y el rubidio fueron descubiertos por su espectro de emisión



Espectrofotómetro de absorción atómica

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

13

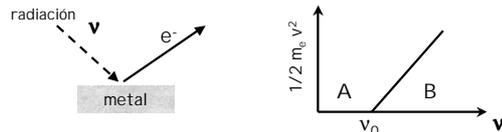
### El efecto fotoeléctrico

Heinrich Hertz (1888):

➤ Cuando se ilumina la superficie de un metal con radiación electromagnética se observa el desprendimiento de electrones

➤ La energía cinética de los electrones depende de la frecuencia y no de la intensidad de la radiación.

➤ Esto sólo ocurre si la frecuencia de la radiación supera cierta frecuencia umbral  $\nu_0$ , para frecuencias inferiores no se detectan electrones por muy intensa que sea la radiación



30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

14

### 3.2 Teoría cuántica de Planck-Einstein

#### Antecedentes

A finales del siglo XIX, una serie de evidencias experimentales no podían ser explicados con las teorías clásicas (Maxwell, Newton):

- Los espectros discontinuos de los elementos
- El efecto fotoeléctrico
- La radiación del "cuerpo negro"
- Los calores específicos de los sólidos

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

15

### Planck

➤ En 1900 Max Planck sugirió que la energía se acumula en un sistema en forma de pequeños *cuantos* de energía, es discontinua

➤ La energía de estos cuantos depende de la frecuencia y es

$$E = h \nu \quad \text{Ecuación de Planck}$$

Constante de Planck:  $h = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Ejercicio 3.1. Comprueba las dimensiones de la ecuación de Planck

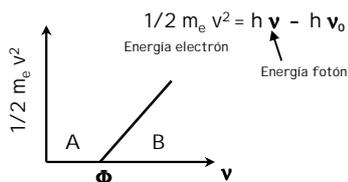
30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

16

### Einstein

➤ En 1905 Albert Einstein explicó el efecto fotoeléctrico asumiendo que la energía de la radiación electromagnética también está *cuantizada*, esto es, repartida en pequeños "corpúsculos", cuya energía viene dada por la ecuación de Planck



30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

17

### Los fotones

➤ Los "corpúsculos" de radiación electromagnética descubiertos por Einstein fueron denominados fotones

Ejercicio 3.2. Un láser emite luz a una longitud de onda de 568 nm y con una potencia de 350 W. ¿Cuántos fotones emite por segundo?

Ejercicio 3.3. El láser del ejercicio anterior ilumina una lámina de oro provocando una corriente eléctrica. Si el oro tiene una frecuencia umbral de  $5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , ¿Cuántos electrones se desprenden por segundo? ¿Qué velocidad tienen esos electrones?

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

18

### 3.3 Dualidad onda-corpúsculo

✳ La explicación del efecto fotoeléctrico mostraba que la radiación electromagnética tiene una doble naturaleza de onda y corpúsculo

¿Tienen las partículas de materia también doble naturaleza de onda y corpúsculo?



En 1924 Luis De Broglie propuso esa posibilidad

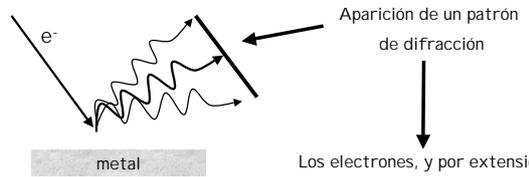
30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

19

### El experimento de Davidson y Germer (1925)

“iluminaron” con un haz de electrones una lámina de metal:



Los electrones, y por extensión todas las partículas de masa pequeña presentan características de onda

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

20

### Argumento y ecuación de De Broglie

Ecuación de Einstein:

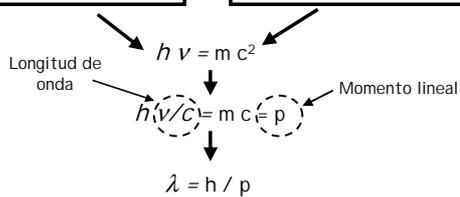
$$E = m c^2$$

(c → velocidad de la luz)

Ecuación de Planck:

$$E = h \nu$$

(energía de un fotón)



30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

21

### Argumento y ecuación de De Broglie (2)

➤ De Broglie propuso que esta relación era válida también para una partícula de materia y no sólo para un fotón

$$\lambda = h / p$$

Ejercicio 3.4. En el experimento de Davidson y Germer, ¿a qué velocidad tuvieron que acelerar el haz de electrones para conseguir patrón de difracción si la separación entre átomos de metal es de aproximadamente 1 Å?

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

22

### 3.4 El modelo atómico de Bohr.

✳ En 1913 Niels Bohr utilizó la teoría cuántica de Planck-Einstein para proponer un modelo de átomo que explicaba las líneas que aparecen en el espectro de emisión del átomo de hidrógeno.

#### Postulados del Modelo de Bohr

1. El electrón se mueve en órbita circular alrededor del núcleo
2. No todas las órbitas son permitidas. Sólo aquellas para las que el momento angular es un múltiplo entero de  $h/2\pi$
3. El electrón puede pasar de una órbita permitida a otra absorbiendo/emitiendo un fotón

30/09/2005

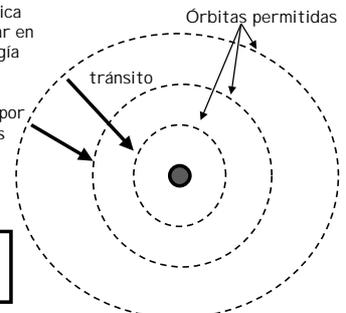
Fundamentos de Química.Tema 3

23

### Estados permitidos y tránsitos electrónicos

➤ El modelo de Bohr implica que el átomo no puede estar en cualquier estado de energía

➤ El átomo sólo puede absorber, emitir fotones por tránsitos entre estados (órbitas permitidas)



30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

24

### La energía de las órbitas de Bohr

➤ Con el segundo de los postulados (cuantización del momento angular), Bohr dedujo la energía que debían tener las órbitas permitidas

$$E = -R_H \frac{1}{n^2}$$

$R_H$  constante de Rydberg en unidades de energía

$n$  es un número cuántico, sólo puede tomar valores definidos, en este caso enteros

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

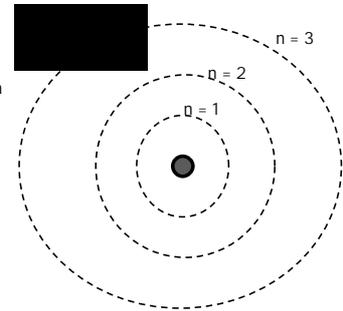
30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

25

### La energía de las órbitas de Bohr (2)

Nota: por convenio, la energía de un electrón orbitando el núcleo es negativa y tanto más negativa cuanto más cerca esté del núcleo. Para la primera órbita ( $n=1$ ) la energía es la más pequeña (más grande en valor absoluto). Cuando el electrón se separa completamente del núcleo ( $n$  infinito) la energía es cero.



30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

26

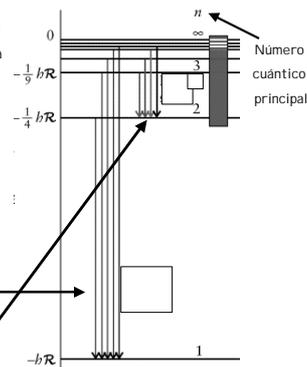
La expresión de la energía en función del número cuántico principal proporciona una explicación de las líneas que aparecen en el espectro de emisión del hidrógeno

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

( $R$ : constante de Rydberg)

$n_1 = 1 \rightarrow$  Serie de Lyman

$n_1 = 2 \rightarrow$  Serie de Balmer



30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

27

### 3.5 Principio de incertidumbre de Heisenberg y Mecánica Cuántica

#### Indicios:

1. Las partículas de materia tienen una doble naturaleza de corpúsculo y onda. ¿Hasta qué punto tiene sentido definir una posición y una velocidad para lo que es una onda?
2. La medición de la posición y velocidad de una partícula implica interactuar con dicha partícula (por ejemplo con un fotón de luz). Para partículas muy pequeñas ello implicaría una indeterminación en la medición de su posición

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

28

### Formulación del principio de incertidumbre

Heisenberg (1927): "Es imposible conocer la posición y el momento lineal de una partícula simultáneamente"

$$\Delta p \times \Delta x \approx h \approx 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$$

Incertidumbre en el momento

Incertidumbre en la posición

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

29

### Ideas básicas de la Mecánica Cuántica

- 1 El estado de un sistema no queda definido por su posición y velocidad sino por una función de estado que se denomina función de onda

$$\Psi(\vec{r})$$

- 2 A partir de la función de onda es posible extraer probabilidades de que el sistema tenga una determinada posición, velocidad, energía, etc...

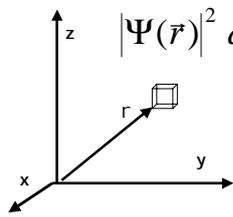
- 3 Existen un tipo de estados del sistema, llamados estados estacionarios o estados propios, en los que una determinada propiedad sí tiene un valor definido. (Por ejemplo las órbitas estacionarias del modelo de Bohr tienen energía definida)

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

30

Interpretación física de la función de onda



$$|\Psi(\vec{r})|^2 dV =$$

Probabilidad de encontrar la partícula en un pequeño volumen dV

En Mecánica Cuántica el concepto de trayectoria ya no tiene sentido, sólo se puede hablar de *probabilidades* de encontrar la partícula en una determinada posición con una determinada velocidad

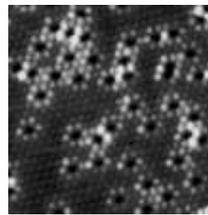
30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

31

Probabilidad y "densidad" electrónica

La probabilidad de encontrar el electrón se puede medir en forma de una densidad electrónica o densidad de carga



Técnicas experimentales

- Difracción de Rayos-X
- Difracción de electrones
- Microscopía electrónica (STM)

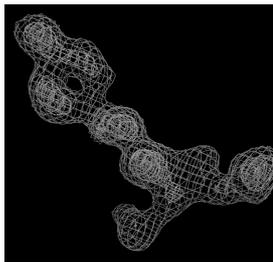
← Superficie de Níquel vista con STM

30/09/2005

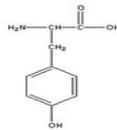
Fundamentos de Química.Tema 3

32

Probabilidad y "densidad" electrónica (2)



ácido tirosina "visto" por Difracción de rayos-X



30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

33

3.6 Ecuación de Schrödinger.

La ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER proporciona la función de onda y la energía del sistema:

$$H(x) \Psi(x) = E \Psi(x)$$

Operador hamiltoniano:

$$H(x) = T(x) + V(x)$$

Energía cinética + Energía potencial

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

34

La ecuación de Schrödinger más sencilla: partícula libre en una dimensión



Partícula "libre": sólo tiene energía cinética, no potencial

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E \Psi(x) \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$$

Operador energía cinética:  $T(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

35

Solución de la ecuación de Schrödinger para la partícula libre en una dimensión

Una posible solución:  $\Psi(x) = A \sin(\sqrt{2mEx}/\hbar)$

Ejercicio 3.5. Comprueba, que, efectivamente, esta ecuación es solución de la ecuación de Schrödinger anterior

Energía cinética  $E = \frac{p^2}{2m}$

Dualidad onda-corpúsculo  $\lambda = h/p$

$$\Psi(x) = A \sin(2\pi x/\lambda)$$

Ecuación de una onda de longitud de onda  $\lambda$

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

36



### Números cuánticos y energía

- En un átomo hidrogenoide la energía sólo depende del número cuántico principal.
- En un átomo no hidrogenoide la energía también depende del número cuántico de momento angular
- En presencia de un campo magnético la energía también depende del número cuántico magnético y del número cuántico de spin.

Estados cuánticos distintos pero con el mismo valor de energía se denominan estados degenerados

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

43

### Orbitales atómicos

Los orbitales atómicos son cada una de las *funciones de onda* que son solución de la ecuación de Schrödinger para un átomo hidrogenoide o no hidrogenoide

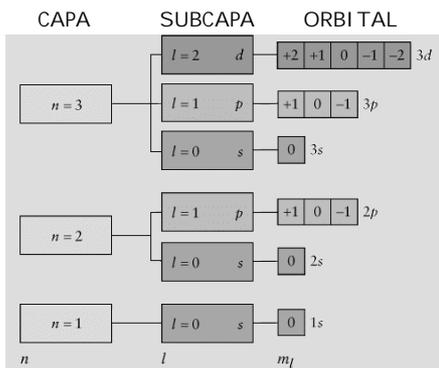
$$\Psi_{n, l, m_l, m_s}(x, y, z)$$

- Los orbitales atómicos son funciones de las coordenadas del electrón y delimitan las regiones donde es más probable encontrar el electrón
- Los orbitales tienen una forma distinta para cada una de las combinaciones permitidas de números cuánticos

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

44

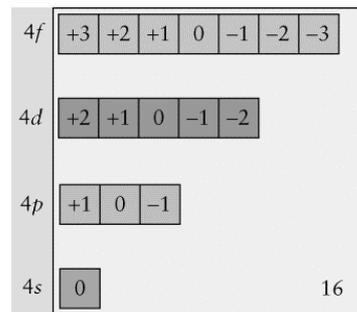


30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

45

### CAPA n = 4

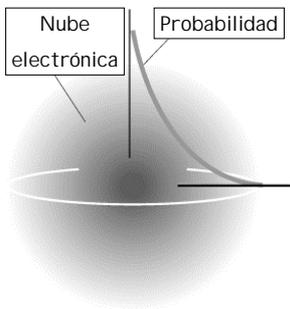


30/09/2005

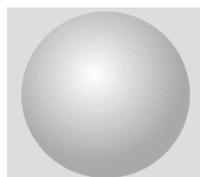
Fundamentos de Química.Tema 3

46

### Orbitales s



- Tienen simetría esférica
- El electrón no posee momento angular



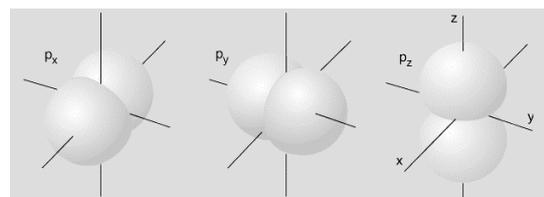
30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

47

### Orbitales p

Poseen un momento angular dirigido en cada una de las tres direcciones del espacio

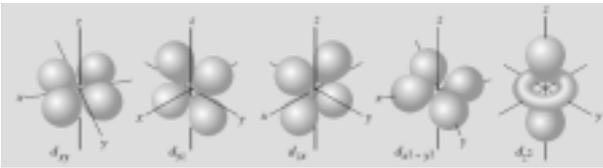


30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

48

### Orbitales d



30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

49

### letters to nature

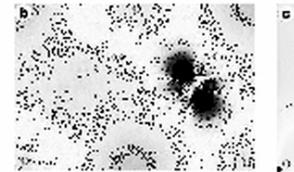
#### Direct observation of d-orbital holes and Cu-Cu bonding in Cu<sub>2</sub>O

J. M. Zuo\*, M. Kim\*, M. O'Keefe\* & J. E. H. Spence\*

\* Department of Physics and Astronomy, 1 Day  
Arkansas State University, Temple, Arkansas 72268

A striking feature of metal oxide electronic and chemical behaviour is that detailed understanding of the theory of high-temperature copper. Both cations are usually coordinated to oxygen, particularly for Cu<sup>2+</sup>. In most Ag(I) cations also adopt close-packed coordination with short metal-metal distances that the occurrence of metal-metal bonding in d<sup>9</sup> configuration. Such observations involving the participation in bonding of a higher principal quantum number

electrons per cell, and the



30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

50

### Número cuántico de spin

El experimento de Stern y Gerlach en 1920 reveló la necesidad de un cuarto número cuántico, asociado a un momento

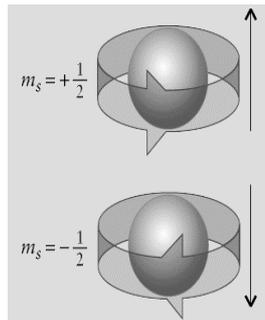
Angular intrínseco al electrón

S=1/2

Dos estados posibles

$m_s = +1/2$

$m_s = -1/2$



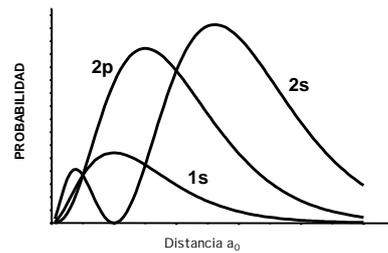
30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

51

### Funciones de distribución radial

Proporcionan la probabilidad de encontrar al electrón en función de la distancia electrón-núcleo:

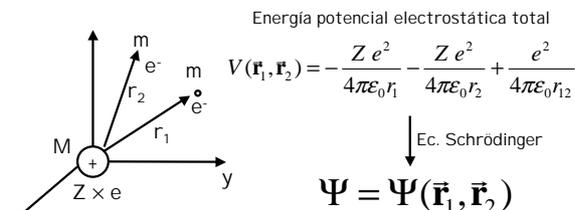


30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

52

### 3.8 Átomos polielectrónicos y configuración electrónica.



La ecuación de Schrödinger no se puede resolver de manera exacta para un átomo polielectrónico: la función de onda sólo se conoce de forma aproximada

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

53

### Átomos polielectrónicos: aproximación de electrones libres

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \approx \Psi(\vec{r}_1)\Psi(\vec{r}_2)$$

Orbitales hidrogenoides (1s, 2s, 2p, ...)

Para N electrones:

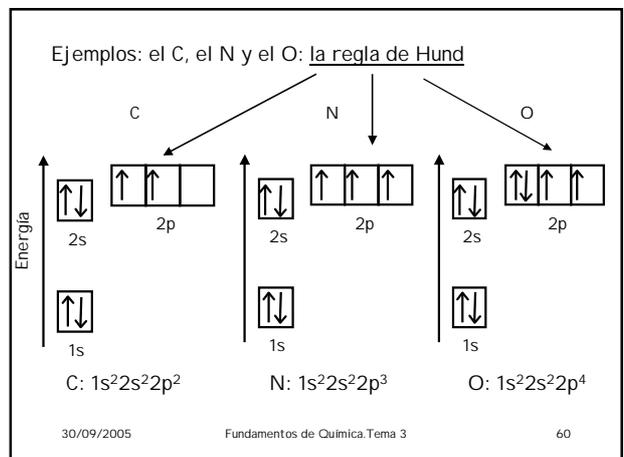
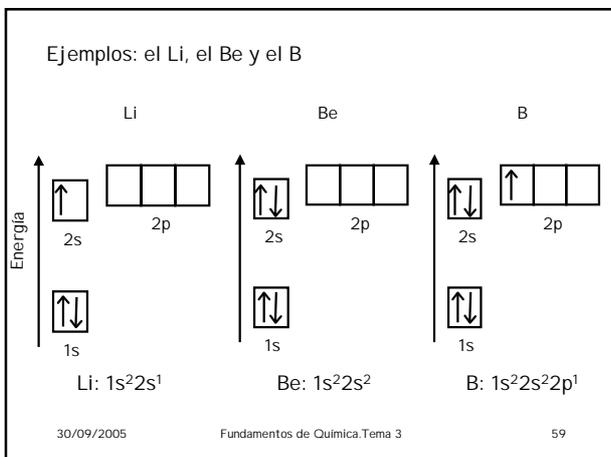
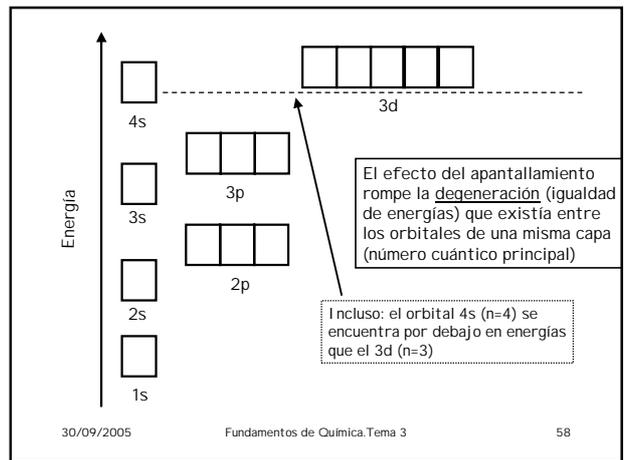
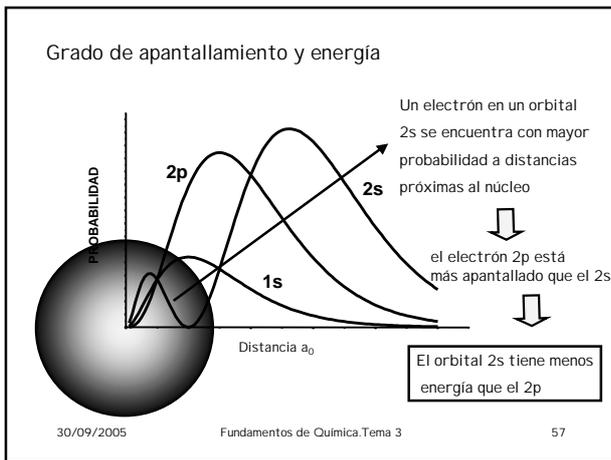
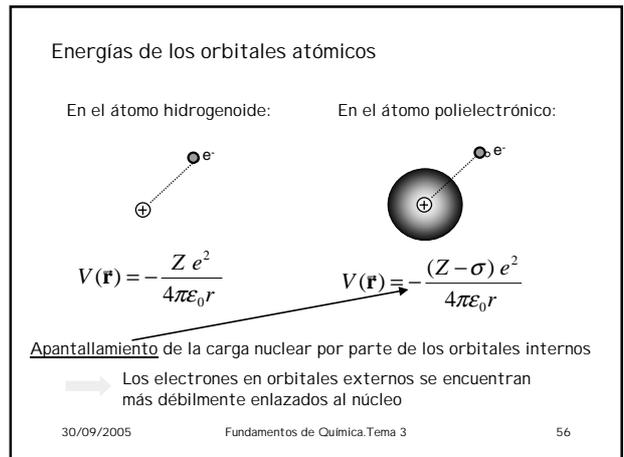
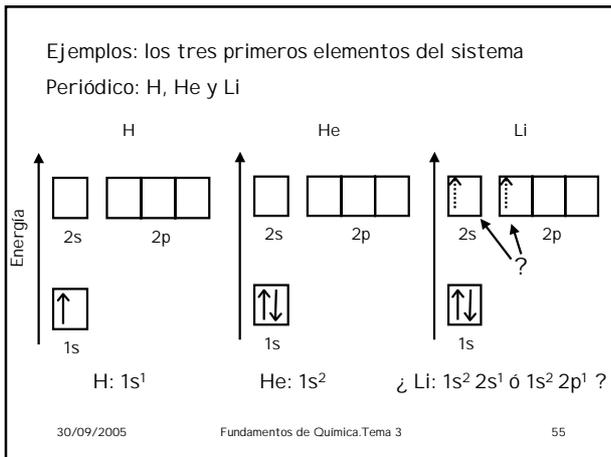
$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N)$$

La configuración electrónica representa la manera en la que los electrones se distribuyen entre los distintos orbitales

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

54



### Obtención de la configuración electrónica

- La configuración electrónica del estado fundamental de un átomo polielectrónico se obtiene a partir del principio de construcción
- El principio de construcción consta de dos reglas principales:

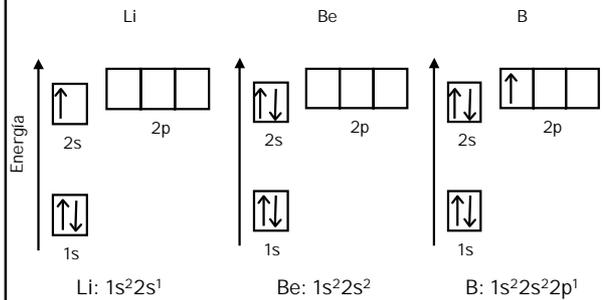
- Los electrones siempre se colocan en los orbitales disponibles de más baja energía
- Principio de Exclusión: no puede haber más de dos electrones en un mismo orbital

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

61

### Ejemplos: el Li, el Be y el B

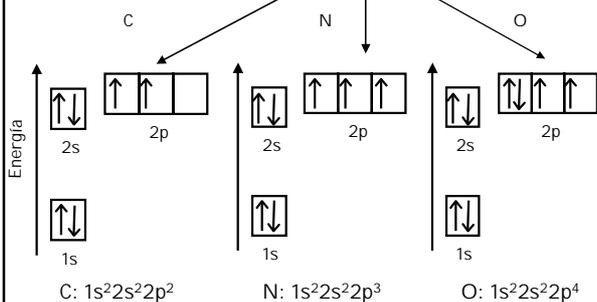


30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

62

### Ejemplos: el C, el N y el O: la regla de Hund



30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

63

### Resumen:

La configuración electrónica se obtiene a partir del número atómico Z:

- Teniendo en cuenta el orden de energía de los orbitales:  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p \dots$  (Regla de  $n + l$ )
- Colocando los Z electrones a razón de dos por orbital
- Teniendo en cuenta el número de orbitales que hay en cada subcapa: 1 orbital s, 3 orbitales p, 5 orbitales d...

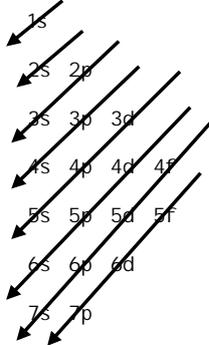
Ejercicio 3.6: Escribir la configuración electrónica del argón (Z=18) y del hierro (Z=26)

30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

64

### Orden de llenado de los orbitales

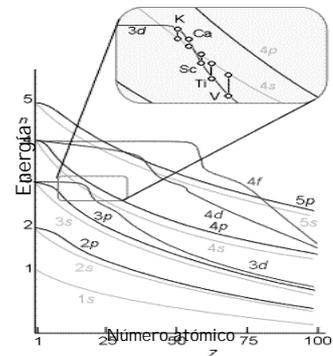


30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

65

### Orden de llenado de los orbitales y sus energías



30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

66

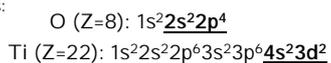
### Electrones de valencia

Los electrones más "externos" (situados en los orbitales de mayor energía) de un átomo o ión se denominan electrones de valencia

Los electrones de valencia son los responsables de las propiedades químicas de un átomo o ión

Los electrones de valencia suelen ser los situados en los orbitales de mayor número cuántico principal (capa de valencia), pero también se debe incluir a los orbitales de número cuántico inmediatamente inferior si éstos están por encima en energía.

Ejemplos:



30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

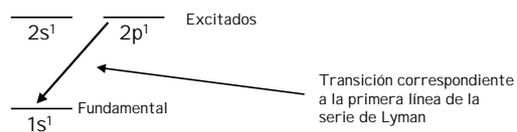
67

### Configuraciones electrónicas de estados excitados

Hasta ahora hemos visto configuraciones electrónicas de átomos en su estado fundamental (el del más baja energía)

Los átomos pueden estar en estados excitados, en los que parte de los electrones ocupan orbitales de más alta energía

Ejemplo: estados excitados del hidrógeno



30/09/2005

Fundamentos de Química.Tema 3

68