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

3.1 Introducción a la mecanica cuántica
3.2 Ecuación de Schrödinger.
3.3 Modelo mecanocuántico del átomo
3.4 Átomos polielectrónicos y configuración electrónica.

C7.6-9↑, AJ1.5&1.7-12↔, PHH9 ↔, W5.15-17, S7.4

Ideas básicas de la Mecánica Cuántica

❶ 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

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

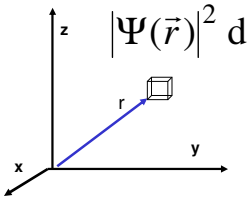
❷ A partir de la función de onda es posible extraer probabilidades de que el sistema tenga una determinada posición, velocidad, energía, etc...

❸ 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)

Interpretación física de la función de onda

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

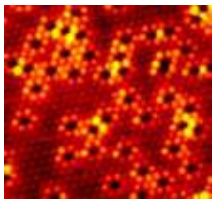
Probabilidad de encontrar la partícula en un pequeño volumen dV



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

Probabilidad y "densidad" electrónica

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

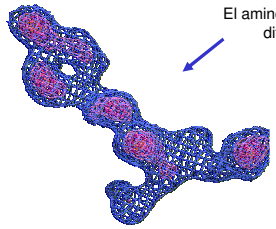


Técnicas experimentales

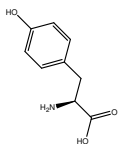
- Difracción de Rayos-X
- Difracción de electrones
- Microscopía electrónica (STM)

← Superficie de Níquel vista con STM

Probabilidad y "densidad" electrónica (2)



El aminoácido tirosina "visto" por difracción de rayos-X



3.2 Ecuación de Schrödinger.

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

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

Operador hamiltoniano:

$$H = T + V$$

Energía cinética + Energía potencial

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

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

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

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

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

Una posible solución: $\Psi(x) = A\,\mathrm{sen}(\sqrt{2mE}\,x/\hbar)$

Ejercicio 3.1. Comprueba, que, efectivamente, esta ecuación es solución de la ecuación de Schrödinger anterior

Energía cinética $E = \frac{p^2}{2m}$

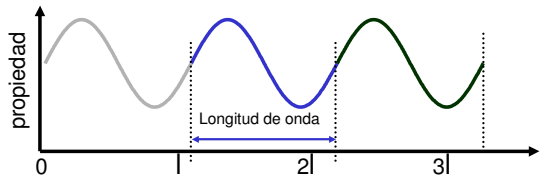
Dualidad onda-corpúsculo $\lambda = h / p$

$\Psi(x) = A\,\mathrm{sen}(2\pi\,x/\lambda)$

Ecuación de una onda de longitud de onda λ

Solución de la ecuación de Schrödinger para la partícula libre en una dimensión (2)

$$\Psi(x) = A\,\mathrm{sen}(2\pi\,x/\lambda)$$



Ecuación de Schrödinger en presencia de un determinado potencial

❁ Para el resto de los casos, hay que incluir un término de energía potencial en la ecuación.

Energía cinética + Energía potencial = Energía total

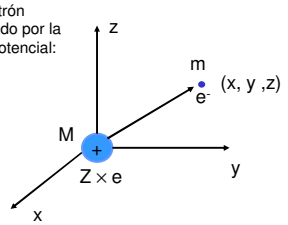
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(\Psi)(x) = E\,\Psi(x)$$

En algunos casos sencillos es posible resolver la ecuación exactamente, la mayoría de las veces es necesario recurrir a soluciones aproximadas, numéricas y utilizar ordenadores para obtener la función de onda y la energía

3.3 Modelo mecanocuántico del átomo

Un átomo de un solo electrón (hidrogenoide) viene determinado por la siguiente función de energía potencial:

$$V(r) = -\frac{Z\,e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$



M >> m → sólo se considera el movimiento del electrón

Ecuación de Schrödinger para un átomo hidrogenoide

$$¿\,\Psi = \Psi(\mathbf{r}) = \Psi(x, y, z)\,?$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) + V(r)\,\Psi = E\,\Psi$$

$$V(r) = -\frac{Z\,e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Solución de la Ecuación de Schrödinger para un átomo hidrogenoide

La resolución de la ecuación de Schrödinger para el átomo hidrogenoide muestra que la energía del electrón está *cuantizada*: sólo puede tomar valores dados por:

$$E = -\frac{m Z^2 e^4}{8 h^2 \varepsilon_0^{\,2}} \frac{1}{n^2}$$

Número cuántico principal *n* :

n = 1, 2 , 3, …

¡ Igual que en el modelo de Bohr !

Números cuánticos

El número cuántico principal no es el único número cuántico que define las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo hidrogenoide:

PRINCIPAL:	n = 1, 2 , 3, …
MOMENTO ANGULAR:	l = 0, 1, 2, 3, …, n-1
MAGNÉTICO:	m_l = -l, -l+1, …, -1, 0, 1, …, l-1, l
SPIN:	m_s = -1/2, +1/2

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

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.

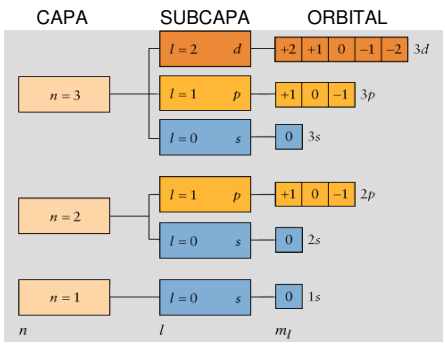
Estados cuánticos distintos pero con el mismo valor de energía se denominan estados degenerados

Orbitales atómicos

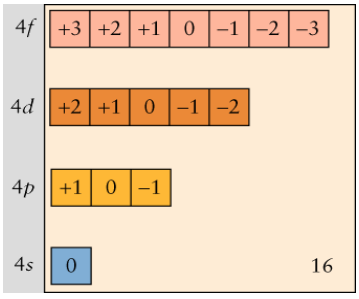
Los orbitales atómicos son cada una de las *funciones de onda* que son solución de la ecuación de Schrödinger para un átomo hidrogenoide o no hidrogenoide

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

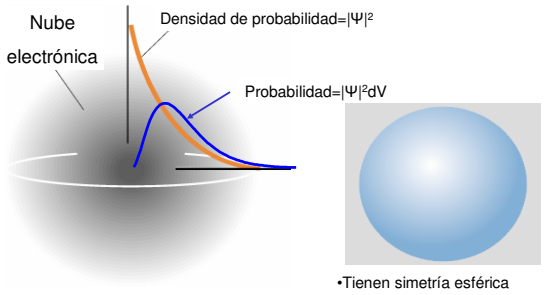
- Los orbitales atómicos son funciones de las coordenadas del electrón y delimitan las regiones donde es más probable encontrar el electrón
- Los orbitales tienen una forma distinta para cada una de las combinaciones permitidas de números cuánticos



CAPA n = 4

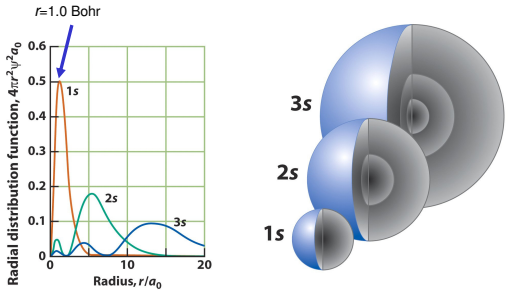


Orbitales s

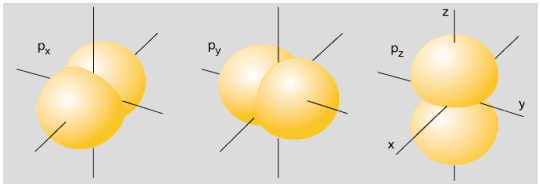


•Tienen simetría esférica

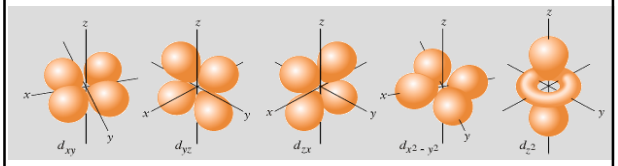
Orbitales 1s, 2s, 3s



Orbitales p



Orbitales d



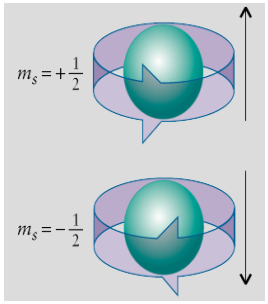
Número cuántico de spin

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

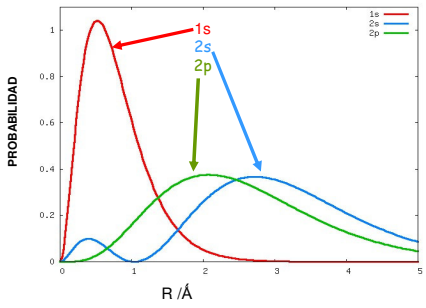
Dos estados posibles

m_s=+1/2 m_s=-1/2

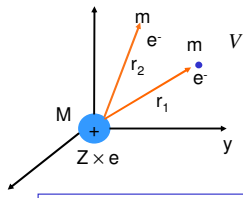


Funciones de distribución radial

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



3.4 Átomos polielectrónicos y configuración electrónica.



Energía potencial electrostática total

$$V(\vec{\mathbf{r}}_1,\vec{\mathbf{r}}_2) = -\frac{Z\,e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{Z\,e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

Ec. Schrödinger

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

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

Átomos polielectrónicos: aproximación de electrones libres

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

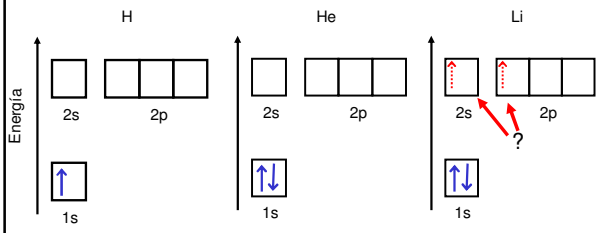
Orbitales hidrogenoides (1s, 2s, 2p, …)

Para N electrones:

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

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

Ejemplos: los tres primeros elementos del sistema Periódico: H, He y Li



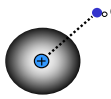
H: $1s^1$ He: $1s^2$ ¿ Li: $1s^2\,2s^1$ ó $1s^2\,2p^1$?

Energías de los orbitales atómicos

En el átomo hidrogenoide:

$$V(\vec{\mathbf{r}}) = -\frac{Z\,e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

En el átomo polielectrónico:

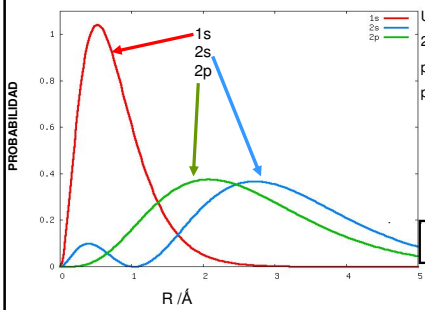


$$V(\vec{\mathbf{r}}) = -\frac{(Z-\sigma)\,e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Apantallamiento de la carga nuclear por parte de los orbitales internos

Los electrones en orbitales externos se encuentran más débilmente enlazados al núcleo

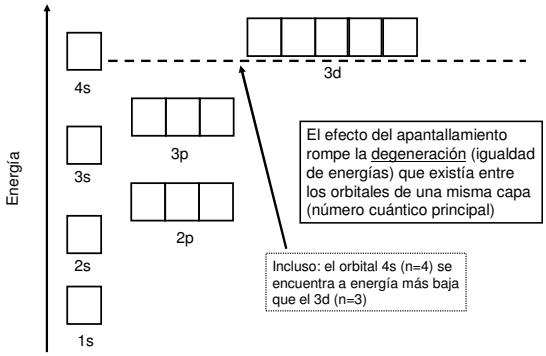
Grado de apantallamiento y energía



Un electrón en un orbital 2s se encuentra con mayor probabilidad a distancias próximas al núcleo

el electrón 2p está más apantallado que el 2s

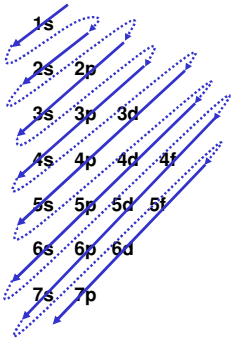
El orbital 2s tiene ener- gía más baja que el 2p



El efecto del apantallamiento rompe la degeneración (igualdad de energías) que existía entre los orbitales de una misma capa (número cuántico principal)

Incluso: el orbital 4s (n=4) se encuentra a energía más baja que el 3d (n=3)

Orden de llenado de los orbitales



Regla empírica (de Klechkowski)
n+l creciente
A mismo n+l, n creciente

¿Cuántos electrones caben en un orbital?

Principio de exclusión de Pauli (1925):

En un determinado sistema cuántico (átomo o molécula) no pueden existir dos electrones con los cuatro números cuánticos idénticos

Por tanto, en un orbital sólo caben dos electrones que compartirían tres números cuánticos y se diferenciarían en el número cuántico de spin (s)

¿Cómo se llenan los grupos de orbitales de igual energía?

Regla de la máxima multiplicidad de Hund:

Cuando una serie de orbitales de igual energía (p, d , f) se están llenando con electrones, éstos permanecerán desapareados mientras sea posible, manteniendo los espines paralelos

La distribución de los electrones dentro de los orbitales atómicos se denomina: CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA

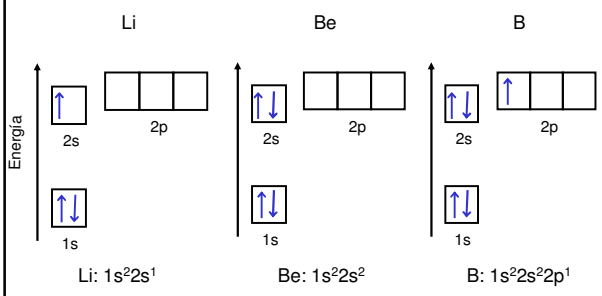
orden de ocupación de las subcapas electrónicas:

1. **Principio de construcción ("aufbau"): Los e^- se asignan a los subniveles por orden de E creciente llenando, en general, cada subnivel antes de continuar con el siguiente**

1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d< 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p

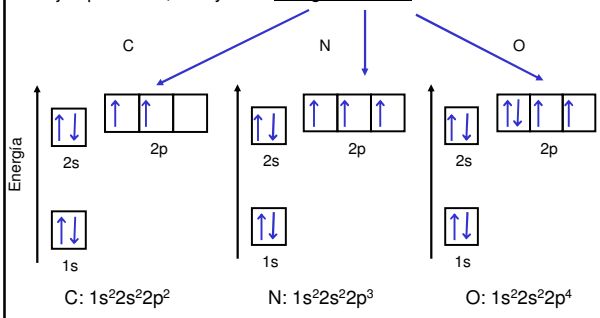
2. **Principio de exclusión de Pauli: Dos electrones en el mismo átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales**
3. **Regla de Hund: En los orbitales que tienen idéntica energía (degenerados) los electrones tienden a desaparearse lo más posible**

Ejemplos: el Li, el Be y el B



Li: $1s^2 2s^1$ Be: $1s^2 2s^2$ B: $1s^2 2s^2 2p^1$

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



C: $1s^2 2s^2 2p^2$ N: $1s^2 2s^2 2p^3$ O: $1s^2 2s^2 2p^4$

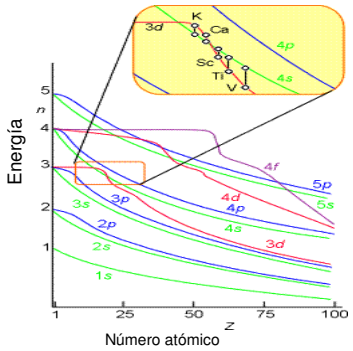
Resumen:

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

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

Ejercicio 3.2: Escribir la configuración electrónica del argon (Z=18) y del hierro (Z=26)

Orden de llenado de los orbitales y sus energías



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 números cuánticos inferiores si éstos están por encima en energía.

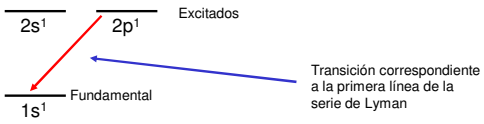
Ejemplos:

O (Z=8): $1s^2$**$2s^2 2p^4$**

Ti (Z=22): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$**$4s^2 3d^2$**

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