

Química

2º Bachillerato. Tema 1. Estructura atómica.

Índice

1. CONTENIDOS	2
2. Radiación del cuerpo negro	39
2.1. Ley de Stefan-Boltzmann	39
2.2. Ley de Wien	40
3. Ley de Planck	40
4. Efecto fotoeléctrico	40
5. Espectros y modelo de Bohr	41
6. Ondas de materia	46
7. Ondas y Mecánica Cuántica	49
7.1. Ondas	49
7.2. Mecánica Cuántica	51
7.3. Principio de incertidumbre	54
7.4. Orbitales y números cuánticos	54
8. Tabla Periódica y propiedades periódicas	56
9. ¿Qué hay que saberse?	58
10. Formulario	58

1. CONTENIDOS

QUÍMICA. 2º BACHILLERATO.

ESTRUCTURA DE LA MATERIA. MODELOS ATÓMICOS. **CLASIFICACIÓN PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS.** **PROPIEDADES PERIÓDICAS.**

Contenidos:

- 1) Introducción histórica.
 - 2) Modelo atómico de Rutherford.
 - 3) Teoría cuántica de Planck y efecto fotoeléctrico.
 - 4) Espectros atómicos. Espectro del átomo de hidrógeno.
 - 5) Modelo de Bohr-Sommerfeld.
 - 6) Hipótesis de De Broglie. Principio de incertidumbre.
 - 7) Modelo atómico de la mecánica ondulatoria. Orbital.
 - 8) Números cuánticos y tipos de orbitales.
 - 9) Principio de exclusión de Pauli. Principio de construcción. Principio de máxima multiplicidad.
 - 10) Clasificación periódica. Introducción histórica.
 - 11) Clasificación periódica actual.
 - 12) Relación entre clasificación periódica y configuración electrónica.
 - 13) Propiedades periódicas y su variación dentro de la clasificación periódica.
-

1. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA¹

a) La divisibilidad del átomo (antecedentes)

Primer antecedente

Los experimentos que realizó Faraday hacia 1830 sobre la electrólisis sugirieron que los átomos no eran tan simples e indivisibles como establecía la teoría de Dalton. En estos experimentos la corriente eléctrica produce cambios químicos que indican una relación entre la electricidad y la materia, es decir, los átomos deben poseer una estructura de naturaleza eléctrica.

Segundo antecedente

La clasificación periódica de los elementos, conocida en 1869, también apuntaba hacia la complejidad del átomo.

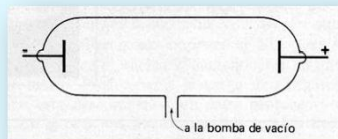
¹ La introducción histórica y el modelo atómico de Rutherford que aparecen en estos apuntes son un resumen esquemático (y completado) del Apéndice 5-1 del texto de J. Morcillo, *Química*, Ed. Anaya (1983). De este texto se han sacado también algunas de las figuras que hay en estos dos apartados.

b) Los rayos catódicos

Hasta finales del siglo XIX no se comprobó que el átomo era divisible. Esta conclusión vino del estudio de las descargas eléctricas en los tubos de vacío. Veremos en primer lugar en qué consisten estos tubos.

Situación 1

Un tubo de vacío es un tubo de vidrio equipado con dos placas a modo de electrodos que pueden conectarse a los dos polos de un generador.



Si se encierra en el tubo un gas, no observaremos fenómeno alguno, aunque apliquemos un alto voltaje (los gases son aislantes). Pero al hacer el vacío manteniendo un voltaje elevado, el gas comienza a conducir la electricidad, fenómeno que va acompañado de la emisión de luz (tubos fluorescentes cuyo color depende del gas encerrado –neón: rojo anaranjado; argón: azul; vapor de sodio: amarillo; vapor de mercurio: verdoso; etc.).

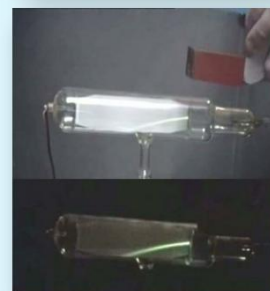
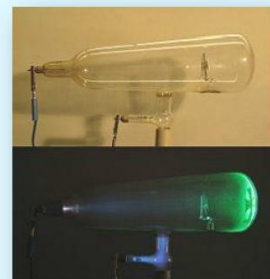
Situación 2.

Si el vacío se intensifica la luz desaparece. En estas circunstancias puede verse una débil fluorescencia en la pared del tubo opuesta al cátodo. Se supuso que la fluorescencia era producida por una radiación invisible que salía del cátodo: *rayos catódicos*.

Propiedades observadas de los rayos catódicos.

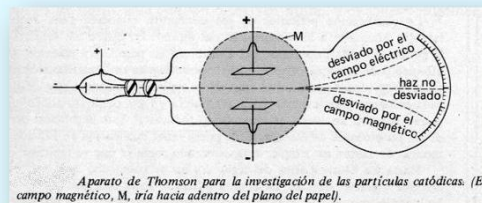
- Al colocar cualquier objeto entre los electrodos aparece una sombra.

- También se conoció que al colocar el tubo en el seno de un campo eléctrico o magnético los rayos se desviaban, demostrándose que no eran ningún tipo de luz sino que consistían en un chorro de partículas cargadas negativamente (en el seno de un campo eléctrico los rayos se desviaban hacia la placa positiva).



c) El electrón

En 1897 Joseph J. Thomson consiguió poner en claro la naturaleza de los rayos catódicos. Para ello utilizó un tubo de vacío que podía disponer de un campo eléctrico y otro magnético perpendiculares. De este modo, los efectos podrían compensarse y el haz de rayos podría incidir en la pantalla sin desviación (ver figura de la página siguiente).



1º) Se gradúan los campos para que el haz no se desvíe. Así se calcula la velocidad de las partículas

$$v = E/B$$

siendo E y B las intensidades de los campos eléctrico y magnético.

2º) Si se desconecta el campo eléctrico, la fuerza magnética, que no está ahora compensada, hace el papel de fuerza centrípeta y el haz, al atravesar el campo magnético, describe una curva de radio r e incide desviado en la pantalla. En estas circunstancias:

$$F_m = F_c$$

$$q v B = m \frac{v^2}{r}; \quad q \frac{E}{B} B = m \frac{v^2}{r}; \quad \frac{q}{m} = \frac{E}{B^2 r}$$

Thomson pudo calcular la relación carga-masa (q/m) de las partículas constituyentes de los rayos catódicos.

- Esta relación resultó ser más de 1000 veces mayor que las encontradas para los iones en los experimentos de electrólisis.
- Esta relación resultó ser constante e independiente del gas que se utilizase, al contrario de lo que ocurría en la electrólisis donde dicha relación dependía del ión.

Thomson dedujo que los componentes de los rayos catódicos no eran átomos con carga (iones), sino partículas nuevas resultantes de la fragmentación del átomo. Estas partículas fueron llamadas *electrones*.

En un principio sólo fue conocida la relación q/m del electrón, pero no q o m por separado. Hasta que en 1906 R. A. Millikan determinó q , la carga del electrón, que resulta ser de

$$q = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C } (= e)$$

Conocida la carga del electrón, se pudo conocer su masa:

$$m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

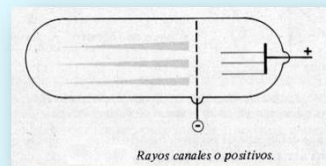
d) Modelo atómico de Thomson

Descripción del modelo

Thomson pensó que el átomo debía también contener electricidad positiva. Como los electrones son tan ligeros, la mayor parte de la masa del átomo estaría entonces asociada con la electricidad positiva y, por tanto, ésta debía ocupar la mayor parte del volumen atómico. Thomson imaginó entonces el átomo como una esfera material de electricidad positiva dentro de la cual, como muy pequeños gránulos, se encontrarían los electrones en número suficiente para que el conjunto resultara neutro.

Hechos que podía explicar el modelo de Thomson

- 1) La producción de iones: por pérdida o ganancia de electrones.
- 2) La electricidad estática y la corriente eléctrica.
- 3) Los fenómenos en los tubos de vacío: por choques algunos átomos o moléculas de gas pierden un electrón y originan iones positivos. Al aplicar un campo eléctrico, los iones positivos son acelerados hacia el cátodo, chocan con él y producen la expulsión de electrones de su superficie (rayos catódicos).
- 4) La luminosidad de los tubos fluorescentes: Cuando electrones e iones positivos se combinan de nuevo se produce energía luminosa.
- 5) Los rayos canales o positivos: si en el tubo de rayos catódicos perforamos el cátodo (polo negativo), se observa una luminosidad detrás del cátodo. Son los rayos canales o positivos producidos por los iones positivos del gas que se dirigen hacia el cátodo debido a la diferencia de potencial. Como los rayos canales están formados por iones positivos, dependen del gas encerrado. Si el gas es hidrógeno, la relación q/m para estos rayos es la mayor de las conocidas para los rayos positivos, lo cual sugirió que el ion positivo del átomo de hidrógeno era otra partícula elemental, *el protón*.



e) La radiactividad

En 1896, un año antes de que Thomson anunciara los resultados de sus experiencias sobre los rayos catódicos, Becquerel había descubierto el fenómeno de la radiactividad, que consiste en la emisión de radiación por parte de sustancias como el uranio (sustancias radiactivas).

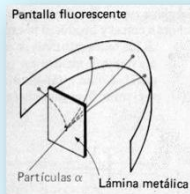
Pronto se demostró que las radiaciones que emitían las sustancias radiactivas naturales eran de tres tipos:

- Rayos α . Los estudios sobre la radiactividad de Rutherford demostraron a principios del siglo XX que eran en realidad partículas, concretamente son una corriente de iones de helio, He^{2+} (partículas alfa).
- Rayos β . Al igual que los rayos catódicos, los rayos β son en realidad una corriente de electrones (partículas beta).
- Rayos γ . Sí son en realidad rayos pues no tienen naturaleza corpuscular como los dos anteriores. Son radiación electromagnética más energética que los rayos X, recién descubiertos también por entonces por Roentgen.

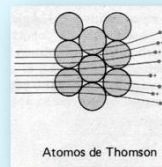
2) MODELO ATÓMICO DE RUTHERFORD

Experimento crucial: desviación de partículas α por láminas metálicas.

El modelo atómico de Rutherford surgió como conclusión a los resultados obtenidos en los experimentos de difusión de partículas alfa por la materia. Rutherford realizó, junto a sus colaboradores, una serie de experimentos en los que hacía incidir un haz de partículas alfa de alta energía, procedentes de una sustancia radiactiva como el radio, sobre láminas metálicas delgadas de oro, plomo, cobre, etc., (ver figura).

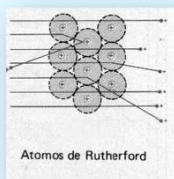


Lo que cabía esperar según el modelo de Thomson era que el haz atravesase la lámina abriéndose algo más (dispersión) y al chocar con la pantalla originase una mancha fluorescente en línea con el haz.



Sorprendentemente lo que se observa es que, además de la mancha central, había centelleos laterales que indicaban que algunas partículas sufrían desviaciones considerables e incluso podrían "rebotar" en la lámina y salir hacia atrás. En palabras de Rutherford: "...Esto era lo más increíble que me había ocurrido en mi vida. Tan increíble como si un proyectil de 15 pulgadas, disparado contra una hoja de papel de seda, se volviera y lo golpeará a uno....".

Modelo atómico de Rutherford: descripción básica



Rutherford dio un paso decisivo en la estructura del átomo al postular que el átomo posee un núcleo central. La totalidad de la carga positiva se halla concentrada en el núcleo y los electrones giran alrededor, para no caer sobre él por atracción eléctrica.

Las grandes desviaciones de algunas partículas sólo se podían explicar por choque contra una partícula de gran masa y elevada carga positiva. Esto hizo suponer a Rutherford que toda la carga positiva del átomo estaba concentrada en un pequeño gránulo donde residía, además, la casi totalidad de su masa. Era el núcleo. Los datos experimentales indicaban que el radio del núcleo era diez mil veces menor que el del átomo. El átomo, pues, estaba prácticamente hueco.

Algunos fallos del modelo

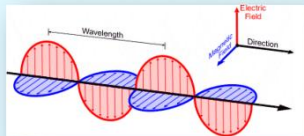
El modelo estaba en contradicción con las leyes electromagnéticas clásicas, ya que, según éstas toda carga eléctrica que gira (el electrón en el modelo) tiene que emitir energía radiante. Por tanto al ir perdiendo energía, el electrón debería terminar cayendo sobre el núcleo.

Tampoco podía explicar el modelo atómico de Rutherford los espectros obtenidos de los átomos, que son discontinuos, formados por rayas luminosas de unas frecuencias características, como veremos a continuación.

3) TEORÍA CUÁNTICA DE PLANCK Y EFECTO FOTOELÉCTRICO

Conceptos previos

La *radiación electromagnética* es una combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes, que se propagan a través del espacio transportando energía de un lugar a otro. A diferencia de otros tipos de onda, como el sonido, que necesitan un medio material para propagarse, la radiación electromagnética se puede propagar en el vacío.



Una *onda electromagnética* es la forma de propagación de la radiación electromagnética a través del espacio. Toda onda electromagnética se caracteriza por:

- Amplitud (A): desplazamiento máximo de un punto respecto de la posición de equilibrio.

- Longitud de onda (λ): distancia entre dos puntos análogos consecutivos, es decir, dos puntos de la onda que se encuentran en el mismo estado de vibración. Su unidad en el SI es el metro.

- Frecuencia (ν): es el número de ondas completas que pasan por un punto determinado en la unidad de tiempo, o también, el número de vibraciones de un punto de la onda en la unidad de tiempo. Su unidad en el SI es el Hercio (Hz).

- Periodo (T): es el tiempo invertido en efectuar una vibración completa.

- Velocidad (v): es la distancia que recorre la onda en la unidad de tiempo.

El periodo y la frecuencia son inversos y se relacionan mediante la expresión:

$$\nu = 1/T$$

La frecuencia, la longitud de onda y la velocidad se relacionan mediante la siguiente expresión:

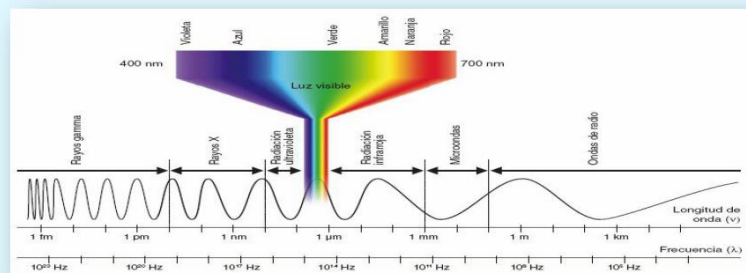
$$\nu = \lambda \cdot v$$

La velocidad en el vacío de una onda electromagnética es la velocidad de la luz. Por ello, en el vacío se cumple:

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

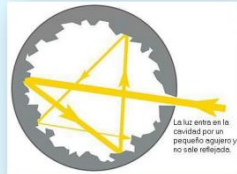
$$c = 2'997925 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

El *espectro electromagnético* es el conjunto de todas las ondas electromagnéticas ordenadas por su frecuencia.



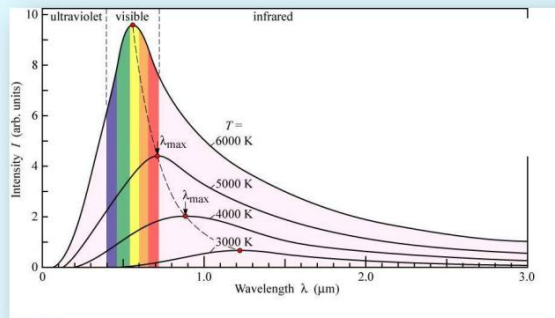
Teoría cuántica de Planck

Los cuerpos sólidos calientes emiten radiación que depende de la temperatura a la que se encuentren. Por ejemplo, un hierro muy caliente emite un visible resplandor rojo mientras que una lámpara de incandescencia emite luz blanca.



Un cuerpo negro es un cuerpo teórico o ideal que absorbe toda la luz y toda la energía radiante que incide sobre él. Con fines experimentales es aproximado considerar como cuerpo negro la abertura en una cavidad, ya que la radiación que incide en la abertura queda atrapada en la cavidad y no se refleja. Una estrella también se puede considerar en forma aproximada como un cuerpo negro.

La distribución de la energía emitida por el cuerpo negro a diferentes temperaturas se puede representar de la siguiente manera:



A finales de siglo XIX se llevaron a cabo numerosos e infructuosos intentos de relacionar la longitud de onda de la radiación emitida por un cuerpo y la temperatura a la que se encuentra dicho cuerpo, es decir, intentar explicar las gráficas anteriores.

En 1901 el físico alemán M. Planck (1858-1947) estableció una hipótesis a partir de la cual podía deducir las distribuciones de energía emitida por el cuerpo negro. Para interpretar el comportamiento de un cuerpo negro en relación con los procesos de emisión energética, Planck supuso que los átomos de éste se comportaban como osciladores armónicos y que cada uno oscilaba con una frecuencia. Planck postuló que la energía emitida o absorbida en un solo proceso de interacción venía dada por la expresión:

$$E = h\nu$$

donde E es la energía de la radiación

h es la constante de Planck ($6.63 \cdot 10^{-34}$ J·s)

ν es la frecuencia de la radiación

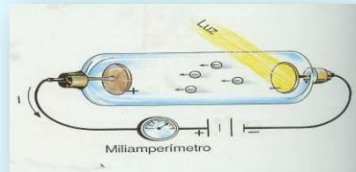
En consecuencia, y dependiendo del número de interacciones, la energía sólo podría tomar valores que fueran múltiplos de esta cantidad, denominada quantum (cuanto de energía).

El hecho de que la energía del oscilador esté cuantizada significa que la interacción entre los átomos y la energía radiante tiene lugar no de forma continua sino discontinua.

Efecto fotoeléctrico

Descripción del efecto.

El efecto fotoeléctrico fue descubierto por el alemán H. Hertz (1857-1894). Consiste en que determinados metales son capaces de emitir electrones cuando se exponen a la luz.



Características.

- El metal emite electrones siempre y cuando la radiación alcance una frecuencia mínima, denominada por ello frecuencia umbral.
- Al aumentar la intensidad de la luz sin variar la frecuencia, se incrementa el número de electrones que emite el metal, pero no varía la energía con la que son emitidos.
- Por tanto, si la frecuencia no alcanza el valor umbral, no se emiten electrones, sea cual sea la intensidad de la radiación.

Explicación del efecto fotoeléctrico

Desarrollada en 1905 por A. Einstein (1879-1955), parte de la siguiente afirmación:

La luz está constituida por partículas denominadas fotones, cuya energía viene dada por la ecuación de Planck, $E = hv$, siendo v la frecuencia de la luz empleada.

Así:

- Los electrones son arrancados del metal cuando se les comunica la energía necesaria para librarse de la atracción del núcleo. Si la energía que se les comunica es menor, no se produce el efecto fotoeléctrico. Si es mayor, el electrón sale despedido con una cierta energía cinética.
- La mínima energía necesaria para que se produzca el efecto fotoeléctrico se llama energía umbral (también trabajo de extracción, W), que corresponde a la de un fotón con una determinada frecuencia umbral, que se representará por ν_0 .
- Si la energía de los fotones incidentes es $E = hv$, la energía cinética de los electrones arrancados al metal es

$$E_c = hv - h\nu_0$$

- La intensidad de la luz implica un aumento del número de fotones que inciden en la unidad de tiempo, por tanto su efecto será el de aumentar en número de fotoelectrones arrancados, pero no el de aumentar la energía cinética de los electrones arrancados.

Problema resuelto

La energía necesaria para ionizar un átomo de sodio es de 5,1 eV. Si se dispone de energía luminosa para lograrlo, ¿cuál es la frecuencia mínima de la luz necesaria para ello? ¿A qué zona del espectro corresponde? Si se emplease una energía de $8,2 \cdot 10^{-9}$ J ¿qué cantidad de átomos podríamos ionizar?

- Primero debemos conocer la equivalencia entre eV y Julios:

Un electrón tiene la una energía de un electrón-voltio cuando está sometido a una diferencia de potencial de un voltio, es decir,

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1 \text{ V} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

- Si la energía necesaria para arrancar un electrón del átomo de sodio (ionizar) es de 5,1 eV, entonces en julios:

$$E = 5,1 \text{ eV} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{eV}} = 8,2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

- La frecuencia del fotón necesario se puede determinar con la ecuación de Planck

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{8,2 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 1,2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

La zona del espectro a la que corresponde esta frecuencia es el ultravioleta.

- Todos los cálculos realizados son para arrancar un electrón. Si la energía para ionizar un electrón es de $8,2 \cdot 10^{-19}$ J y disponemos de $8,2 \cdot 10^{-9}$ J de energía, podremos ionizar

$$\frac{8,2 \cdot 10^{-9}}{8,2 \cdot 10^{-19}} = 10^{10} \text{ átomos}$$

Problema resuelto

La longitud de onda umbral del cesio es 639,1 nm ¿A qué zona del espectro corresponde? ¿Causaría fotoemisión de electrones una radiación de longitud de onda de 5230 Å. En caso afirmativo calcula la energía cinética con la que saldría ese electrón.

- La longitud de onda de 639,1 nm corresponde a la zona del visible, concretamente a la zona de la luz roja.

- Primero vamos a calcular la frecuencia umbral del cesio.

$$c = \lambda \nu \quad \nu = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{639,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 4,69 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

- Ahora vamos a calcular la frecuencia de la radiación incidente ($\lambda = 5230 \text{ Å} = 5230 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 5,23 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = 5,23 \cdot 10^{-7} \text{ m}$)

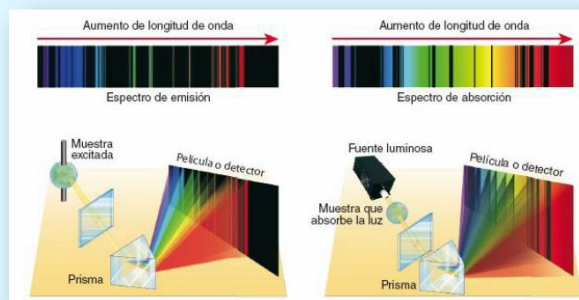
$$c = \lambda \nu \quad \nu = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{5,23 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 5,74 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

- Como la frecuencia de la radiación incidente es superior a la umbral, sí se produce efecto fotoeléctrico. La energía cinética de los fotoelectrones emitidos al iluminar así al cesio es:

$$E_c = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0) = 6,626 \cdot 10^{-34} (5,74 \cdot 10^{14} - 4,69 \cdot 10^{14}) = 6,96 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

4.- ESPECTROS ATÓMICOS. ESPECTRO DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

Espectros atómicos de emisión y de absorción. Forma de obtenerlos



- Los cuerpos calientes emiten energía en forma de radiación y lo hacen en forma continua, es decir, la radiación está formada por todas las longitudes de onda, desde muy pequeñas hasta muy grandes.

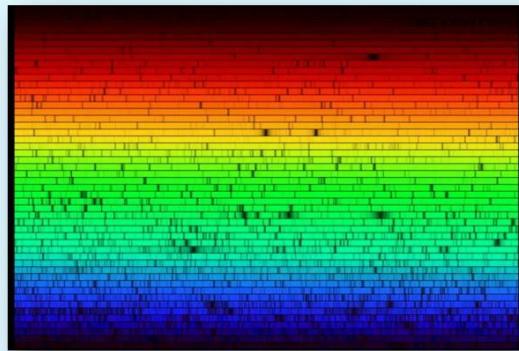
- Por el contrario, el espectro de emisión de un elemento en estado gaseoso no es continuo sino que está formado por algunas frecuencias que se pueden separar por procedimientos ópticos (si del espectro de emisión se tratara, tal como se puede ver en la figura anterior).

- En el caso del espectro de absorción de un elemento en estado gaseoso, tampoco es continuo sino que está formado por todas las frecuencias que emite la fuente luminosa excepto aquellas que han sido absorbidas por el elemento en estado gaseoso. Estas frecuencias que faltan, que se muestran como líneas negras en el espectro, son precisamente las que aparecen en el espectro de emisión.

- El espectro de absorción del Sol a diferentes resoluciones se puede encontrar en la siguiente dirección:

http://www.noao.edu/image_gallery/text/d5/sunsq.html

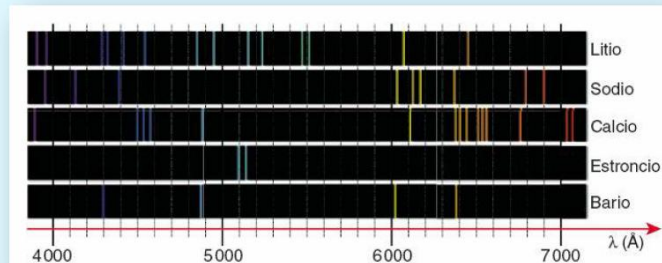
(National Optical Astronomy Observatory/Association of Universities for Research in Astronomy/National Science Foundation)



- El espectro del sol muestra los elementos químicos que hay en la superficie solar pues las líneas oscuras que aparecen corresponden a absorciones de radiación por parte de estos elementos, llegando a la Tierra solo aquellas frecuencias que no son absorbidas. Esto es así porque cada elemento

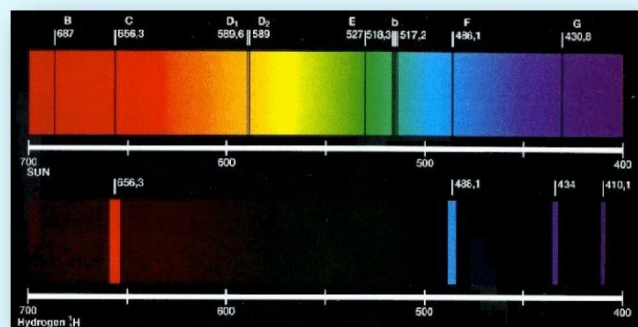
químico tiene un espectro característico de emisión (y de absorción). Este hecho permite identificar un elemento químico, así, el helio se descubrió como elemento químico en el Sol al observarse sus líneas de emisión y no corresponderse con las de los elementos conocidos por entonces (1868) en la Tierra.





Espectro de emisión del átomo de hidrógeno

- El espectro del átomo de hidrógeno es el más sencillo de todos en cuanto a la estructura de sus líneas. También es el espectro más estudiado y el que se estudió antes. En su parte visible y comparado con el de absorción del Sol:



- **Serie de Balmer:** el espectro completo del hidrógeno tiene líneas que van desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. Las líneas están agrupadas en series que tienen el nombre de su descubridor. La serie de Balmer es la que ocupa la principal zona del visible y, por tanto, la primera que se observó (J. J. Balmer, 1825-1898, físico suizo).

Balmer obtuvo la siguiente expresión (empírica) que permitía obtener la posición de la serie de líneas del espectro del hidrógeno en la zona visible:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

donde λ es la longitud de onda a la que aparecen las diferentes líneas; n puede valer 3, 4, 5, 6, ... (primera línea, 3; segunda línea, 4; tercera línea, 5; etc); finalmente, R es una constante, denominada constante de Rydberg, cuyo valor es

$$R = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

- Otras series: al estudiar la parte no visible del espectro se detectaron otras series de líneas en el espectro del hidrógeno que reciben, como se ha dicho, el nombre de sus descubridores. Estas series son:

Serie	Región del espectro
Lyman	Ultravioleta
Balmer	Visible-ultravioleta
Paschen	Infrarrojo
Brackett	Infrarrojo
Pfund	Infrarrojo

- Estructura general de las series: la separación de las líneas de cada serie es cada vez menor, así, la mayor separación es la que se da entre la primera y la segunda línea, después entre la segunda y la tercera, y así sucesivamente hasta que prácticamente no se puede discernir la separación entre líneas, se dice entonces que se ha llegado al continuo. Esta estructura es la que permite descubrir las series.

- Expresión general: el físico sueco J. Rydberg (1858-1919) encontró una expresión más general que la de Balmer para establecer las posiciones de las líneas de cualquier serie. Se trata de una ecuación experimental que no explica ni el motivo ni la posición de las líneas.

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

$$R = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4, 5, \dots$ → Serie de Lyman

$n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5, 6, \dots$ → Serie de Balmer

$n_1 = 3, n_2 = 4, 5, 6, 7, \dots$ → Serie de Paschen

$n_1 = 4, n_2 = 5, 6, 7, 8, \dots$ → Serie de Brackett

$n_1 = 5, n_2 = 6, 7, 8, 9, \dots$ → Serie de Pfund

5. MODELO ATÓMICO DE BOHR-SOMMERFELD

Niels Bohr (1885-1962) introdujo la hipótesis de Planck en su modelo atómico pudiendo así dar una explicación a la discontinuidad de los espectros de emisión de los elementos.

Principios del modelo

- El electrón se mueve alrededor del núcleo describiendo órbitas circulares. No todas las órbitas están permitidas pues el espacio que rodea al núcleo está cuantizado, es decir, hay órbitas permitidas llamadas niveles.

- Cuando el electrón se encuentra en un nivel u órbita permitida no irradia energía, se encuentra en un estado estacionario con una energía fija y determinada.

- Las órbitas permitidas son aquellas en las que el momento angular del electrón² es un múltiplo entero de $h/2\pi$

$$L = m_e v r = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$

² $\vec{L} = \vec{r} \times m \vec{v} = \vec{r} \times m \vec{v}$; $L = mrv$; pues el ángulo que forma el vector definido por el radio y la velocidad es de 90 grados.

donde n recibe el nombre de número cuántico principal, que define los niveles alrededor del núcleo numerados desde el más cercano hasta el más alejado con valores de $n = 1, 2, 3, \dots$ (m_e es la masa del electrón, v es la velocidad del electrón y r es el radio de la órbita permitida).

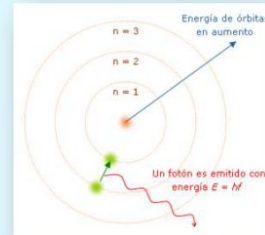
Por tanto, los radios de las órbitas están cuantizados.

- Un electrón puede pasar de una órbita a otra absorbiendo (si va hacia una órbita más exterior) o emitiendo (en caso contrario) un cuanto de radiación electromagnética de energía igual a la diferencia existente entre las energías de las órbitas inicial y final, de forma que

$$E_{\text{fotón}} = |E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}}| = h\nu$$

de manera que

- Si $E_f > E_i$ el átomo ha absorbido energía (un fotón) y el electrón ha subido a un nivel superior.
- Si $E_f < E_i$, el átomo ha desprendido energía (un fotón) y el electrón ha descendido a un nivel inferior.



Determinación del radio de la primera órbita (átomo de hidrógeno)

Un electrón que gira alrededor del núcleo debido a una fuerza central, la fuerza de atracción eléctrica entre el núcleo positivo y el electrón negativo, es decir:

$$F_{\text{eléctrica}} = F_{\text{centrípeta}}$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} ; \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = mv^2$$

Por otra parte, del momento angular del electrón, mencionado en los principios

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} ; \quad m^2 v^2 r^2 = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2} ; \quad mv^2 = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m_e r^2}$$

Combinando las dos expresiones y despejando el radio

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m_e r^2}$$

$$r = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} n^2 = a_0 n^2$$

Como vemos el valor del radio de la órbita está cuantizado pues depende de los valores del número cuántico principal.

Cuando $n = 1$, $r = a_0 = 5,2917 \cdot 10^{-11}$ m, valor que se corresponde con la distancia del electrón al núcleo en el átomo de hidrógeno en el estado fundamental. Este valor deducido teóricamente se corresponde con los datos experimentales del átomo de hidrógeno y se puede considerar como un éxito del modelo de Bohr. Al valor de a_0 se le denomina radio de Bohr.

Las distancias al núcleo de las órbitas superiores permitidas pueden venir expresadas en función del radio de Bohr, así:

$$\begin{aligned} \text{Estado fundamental, } n = 1 & \quad r = a_0 = 5,2917 \cdot 10^{-11} \text{ m} \\ 2^{\text{a}} \text{ órbita, } n = 2 & \quad r = a_0 n^2 = 4a_0 \\ 3^{\text{a}} \text{ órbita, } n = 3 & \quad r = 9a_0 \\ 4^{\text{a}} \text{ órbita, } n = 4 & \quad r = 16a_0 \\ & \quad \text{Etc...} \end{aligned}$$

Determinación de la energía del electrón en las órbitas (niveles energéticos)

La energía del electrón en una órbita viene dada por $E = E_c + E_p$.

El valor de esta energía (no se demuestra aquí) es

$$E = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -2,18 \cdot 10^{-18} \frac{1}{n^2} = -K \frac{1}{n^2}$$

Aclaraciones al valor obtenido:

- La energía asociada al nivel energético es negativa. Todas las energías de todos los niveles energéticos son negativas, pero cada vez son menos negativas hasta que a una distancia infinita del núcleo (el electrón ya no está en el átomo) se hace cero.
- La energía de un átomo es menor que la que tienen el electrón y el núcleo por separado
- Cuando $n = 1$ se obtiene el valor más negativo, correspondiente a la energía del electrón en el estado fundamental (máxima estabilidad).
- Cuando $n = 2, 3, 4, \dots$, las energías obtenidas corresponden a estados excitados del electrón en el átomo de hidrógeno (si el electrón se encuentra en ellos).

Explicación de los espectros de emisión y de absorción

Cada una de las radiaciones que faltan en el espectro de absorción (líneas oscuras) corresponde a diferentes transiciones de electrones (en átomos de un elemento) entre un nivel energético inferior y otro nivel energético superior. Una transición se produce cuando un electrón absorbe un fotón cuya energía es precisamente la correspondiente a la diferencia de energía entre dos niveles diferentes. En el caso del átomo de hidrógeno las transiciones posibles de un electrón hacia niveles superiores dan lugar a las diferentes series de líneas, tal como se ve en la figura adjunta.



El proceso que tiene lugar en los espectros de emisión es el inverso. Algunos electrones que se encuentran en niveles excitados descienden a niveles inferiores emitiendo en estos descensos fotones cuya energía corresponde a la diferencia de energía entre los dos niveles implicados. Las frecuencias asociadas a estos fotones son las que aparecen como líneas en el espectro de emisión. En el caso del átomo de hidrógeno las transiciones posibles de un electrón hacia niveles inferiores dan lugar a las diferentes series de líneas.

Serie	Transiciones del electrón en el átomo de hidrógeno
Lyman	En absorción: corresponde a transiciones de electrones desde el nivel 1 (fundamental) hacia niveles superiores. En emisión: corresponde a transiciones de electrones desde niveles excitados hasta el nivel 1 (fundamental).
Balmer	En absorción: corresponde a transiciones de electrones desde el nivel 2 hacia niveles superiores. En emisión: corresponde a transiciones de electrones desde niveles excitados hasta el nivel 2.
Paschen	En absorción: corresponde a transiciones de electrones desde el nivel 3 hacia niveles superiores. En emisión: corresponde a transiciones de electrones desde niveles excitados hasta el nivel 3.
Brackett	En absorción: corresponde a transiciones de electrones desde el nivel 4 hacia niveles superiores. En emisión: corresponde a transiciones de electrones desde niveles excitados hasta el nivel 4.
Pfund	En absorción: corresponde a transiciones de electrones desde el nivel 5 hacia niveles superiores. En emisión: corresponde a transiciones de electrones desde niveles excitados hasta el nivel 5.

Aclaración: en una muestra gaseosa hay multitud de átomos, en nuestro caso de hidrógeno. En la mayoría de los átomos (para el caso de absorción) el electrón se encuentra en el nivel fundamental pero habrá átomos en los que su electrón se encontrará en el nivel 2, 3, 4, o superiores. Cuando en esta tabla se menciona que una serie corresponde a transiciones de electrones entre niveles se entiende que se refiere a una transición por átomo existente en la muestra. En un espectro las líneas más intensas corresponden a aquellas transiciones que más se dan.

Problema resuelto

Deducción de la ecuación y la constante de Rydberg a partir de las energías de los niveles en el modelo atómico de Bohr.

Partiremos de la primera línea de la serie de Lyman en el espectro de absorción. Corresponde esta línea a la transición desde el nivel 1 (fundamental) hasta el nivel 2 (excitado) por absorción de un fotón cuya frecuencia satisface la ecuación:

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

donde E_2 y E_1 es la energía correspondiente a los niveles 2 y 1. Según hemos visto anteriormente en la determinación de la energía de las órbitas

$$-\frac{K}{n_2^2} + \frac{K}{n_1^2} = h\nu \rightarrow K \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = h \frac{c}{\lambda} \rightarrow \frac{K}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{ec. de Rydberg})$$

$$R = \frac{K}{hc} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

La deducción teórica de la ecuación y constante de Rydberg (una ecuación experimental) supuso otro éxito del modelo de Bohr. La radiación de frecuencia ν es absorbida por el electrón, luego debe de faltar en el espectro de absorción

Problema resuelto

Determinación de la energía de ionización del hidrógeno.

La ionización del hidrógeno se produce cuando el electrón, que se encuentra en el estado fundamental, realiza una transición hacia un nivel tan excitado que se puede considerar que ya no está bajo la influencia del núcleo, es decir una transición desde el nivel 1 hasta el nivel infinito.

$$R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{1}{\lambda} \rightarrow R \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{\infty} \right) = \frac{1}{\lambda} \rightarrow R = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \rightarrow \nu = Rc$$

$$E_{\text{ionización}} = h R c = 2,181 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Esta energía es para un átomo de hidrógeno. Para un mol será

$$E_{\text{ionización}} = 2,181 \cdot 10^{-18} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 1313398 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cong 1313,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

El valor real es de 1312 kJ/mol (otro éxito del modelo de Bohr la predicción teórica de este valor).

Inconvenientes en el modelo de Bohr

1º) Si se observan con detenimiento las líneas del espectro (con más ampliación) se ve que algunas líneas son en realidad 2, 3 o más líneas.

2º) Las predicciones para átomos con más de un electrón son defectuosas. El modelo es válido (si no se considera lo mencionado en el primer inconveniente) para átomos hidrogenoides, es decir, átomos con un solo electrón como el H, He⁺, Li²⁺, etc.

3º) Efecto Zeeman, observado en 1896. Todas las líneas espectrales se desdoblán en dos, 3 o más cuando la muestra gaseosa que produce el espectro es sometida al mismo tiempo a un campo magnético muy intenso. Este efecto no queda explicado en el modelo de Bohr.

4º) ¿Por qué precisamente el valor $h/2\pi$ introducido en los principios del modelo? Parece que es precisamente con este valor con el que se podía encontrar la fórmula de Balmer.

5º) ¿Por qué en esas órbitas no irradia energía el electrón, es decir, son estacionarias? Parece que simplemente es para que el modelo no fuera como el de Rutherford, inestable.

Modificaciones del modelo de Bohr: 1) Ampliación de A. Sommerfeld (número cuántico secundario)

En 1915 Arnold Sommerfeld (1868-1951) introdujo una modificación que permitiera salvar el inconveniente nº 1. Sommerfeld sugirió que las órbitas además de circulares podrían ser elípticas. Pero no todas las órbitas elípticas posibles eran permitidas, también estaban cuantizadas. Aparece un segundo número cuántico, el *número cuántico secundario* (también llamado número cuántico orbital o azimutal), simbolizado con la letra *l*. Los valores que puede tomar son

$$l = 1, 2, 3, \dots \text{ hasta } n-1$$

por ejemplo,

Si $n = 1$	$l = 0$	Órbita circular en el primer nivel
Si $n = 2$	$l = 0$	Órbita circular en el segundo nivel
	$l = 1$	Órbita elíptica en el segundo nivel
Si $n = 3$	$l = 0$	Órbita circular en el tercer nivel
	$l = 1$	Primera órbita elíptica en el tercer nivel
	$l = 2$	Segunda órbita elíptica del tercer nivel
Etc.		

Modificaciones del modelo de Bohr: 2) Número cuántico magnético

Esta modificación se introdujo para salvar el inconveniente nº 3. Tiene relación con las posibles orientaciones de las órbitas pues no todas son válidas sino que están cuantizadas. Aparece el tercer número cuántico, llamado número magnético (*m*), que puede tomar los siguientes valores

$$m = -l, \dots, 0, \dots, +l$$

por ejemplo,

Si $n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	Nivel 1, órbita circular, orientación 1
Si $n = 2$	$l = 0$	$m = 0$	Nivel 2, órbita circular, orientación 1
	$l = 1$	$m = -1$	Nivel 2, órbita elíptica, orientación 1
		$m = 0$	Nivel 2, órbita elíptica, orientación 2
		$m = 1$	Nivel 2, órbita elíptica, orientación 3
Etc.			

Modificaciones del modelo de Bohr: 3) Número cuántico de espín

Finalmente aparece un cuarto número cuántico, el número cuántico de espín, *s*, que para cada uno de los valores definidos de *n*, *l* y *m*, puede tomar los valores

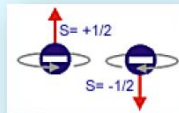
$$s = \pm \frac{1}{2}$$

por ejemplo,

$Si\ n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	$s = \frac{1}{2}$ $s = -\frac{1}{2}$
$Si\ n = 2$	$l = 0$	$m = 0$	$s = \frac{1}{2}$ $s = -\frac{1}{2}$
	$l = 1$	$m = -1$	$s = \frac{1}{2}$ $s = -\frac{1}{2}$
		$m = 0$	$s = \frac{1}{2}$ $s = -\frac{1}{2}$
		$m = 1$	$s = \frac{1}{2}$ $s = -\frac{1}{2}$

Etc.

Este número hace referencia a las dos orientaciones posibles del campo magnético que crea el propio electrón debido a las dos posibilidades de rotación que tiene



El modelo de Bohr y las modificaciones que se le aplicaron fueron surgiendo para poder explicar los hechos experimentales que se iban descubriendo. Estos modelos mezclan nociones de física clásica con nuevas ideas cuánticas, pero no existía un fundamento teórico de los mismos. El desarrollo de la mecánica cuántica permitió establecer un nuevo modelo atómico.



Niels Bohr



Arnold Sommerfeld

6.- HIPÓTESIS DE LOUIS DE BOGLIE. PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE

Tanto la hipótesis de Louis de Broglie como el principio de incertidumbre fueron decisivos en el desarrollo de la mecánica cuántica y el modelo atómico mecánico-cuántico.

Dualidad onda-corpúsculo (1924)

Partiendo de la hipótesis propuesta por Einstein para explicar el efecto fotoeléctrico, acerca de que la luz tiene un comportamiento corpuscular, además de un comportamiento ondulatorio, el físico francés Louis de Broglie (1892-1977) propuso que de igual modo que la luz, los electrones podrían presentar también propiedades ondulatorias, además del comportamiento corpuscular que se les reconocía habitualmente. Y no sólo los electrones sino que cualquier partícula podría presentar un comportamiento ondulatorio:

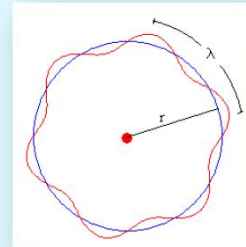
Cualquier partícula de masa m y velocidad v debe considerarse asociada a una onda cuya longitud de onda λ viene dada por la expresión:

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

La hipótesis de L. de Broglie quedó demostrada experimentalmente cuando se comprobó que los electrones presentan reflexión y difracción. Fue en 1927 cuando los físicos C. Davisson y L. Germer observaron que un haz de electrones dirigido hacia una superficie de un cristal de níquel no presentaba la reflexión difusa que cabía esperar de un chorro de partículas que rebota contra una superficie irregular, sino que la reflexión era similar a la de una radiación de rayos X. A su vez, en 1928, el físico inglés G. P. Thomson observó que los electrones que atravesaban un retículo cristalino experimentaba el fenómeno de difracción.

Se podría dar así una cierta explicación al hecho de que las órbitas del electrón alrededor del núcleo fueran estacionarias: sólo están permitidas aquellas órbitas cuya longitud es un número entero de veces la longitud de onda asociada al electrón en la órbita

$$2\pi r = n\lambda$$



Problema resuelto

Determinación de la longitud de onda asociada a los siguientes cuerpos:

- Neutrón emitido en el proceso de fisión con una energía de 0,16 eV.
- Un grano de arena de 1 mg de masa llevado por el viento a una velocidad de 20 m/s.

a) Debemos conocer en primer lugar la velocidad del neutrón. Para ello pasaremos primero de eV a J:

$$0,16 \text{ eV} = 0,16 \text{ eV} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{eV}} = 2,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Esta energía es cinética, por tanto la velocidad del neutrón es:

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 2,6 \cdot 10^{-20}}{1,67 \cdot 10^{-27}}} = 5,6 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Para esta velocidad, la longitud de onda asociada es

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{1,67 \cdot 10^{-27} \cdot 5,6 \cdot 10^3} = 7,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

Radiación de similar longitud de onda estaría en la frontera entre rayos X y γ .

b) Para el caso del grano de arena,

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{1 \cdot 10^{-6} \cdot 20} = 3,3 \cdot 10^{-29} \text{ m}$$

La longitud es aproximadamente tres mil millones de veces más pequeña que un protón.

Uno de los cuerpos más masivos en los que se ha observado la hipótesis de L. de Broglie es, según se refiere en Wikipedia, el fullereno C_{60} . En 1999 se informó de la difracción del fullereno de C_{60} por investigadores de la Universidad de Viena. El fullereno es un objeto masivo, con una masa atómica de 720. La longitud de onda de De Broglie es de 2,5 picómetros, mientras que el diámetro molecular es de 1 nanómetro, esto es, 400 veces mayor. Hasta el 2005, éste es el mayor objeto sobre el que se han observado propiedades ondulatorias mecanocuánticas de manera directa.

Principio de Incertidumbre

Si el electrón se comporta también como una onda, no tiene sentido hablar de posición del electrón como no lo tiene el hablar de posición de una onda al ser realmente esta una perturbación que se propaga por el espacio.

W. Heisenberg (1901-1975) propuso en 1927 el llamado Principio de Incertidumbre que, en su forma más general se podría enunciar de la siguiente manera:

Es conceptualmente imposible conocer simultáneamente y con exactitud dos magnitudes complementarias del estado de un sistema.

Aclaración: dos magnitudes complementarias son aquellas cuyo producto tiene dimensiones de una acción, es decir, las dimensiones de h (J·s).

Magnitudes complementarias que nos interesen aquí son:

- La posición y el momento lineal. Es conceptualmente imposible conocer simultáneamente y con exactitud el momento lineal y la posición de una partícula en movimiento.
- La energía y el tiempo. Es conceptualmente imposible conocer simultáneamente y con exactitud la energía asociada a una partícula en un instante determinado.

También el principio de incertidumbre establece el máximo grado de conocimiento de las magnitudes anteriores. Así, el producto de la incertidumbre en la posición y en el momento lineal de una partícula en movimiento es

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{4\pi}$$

asimismo, el producto de la incertidumbre entre la energía asociada a una partícula y la incertidumbre del instante es

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}$$

Podemos entender mejor este principio si pensamos en lo que sería la medida de la posición y velocidad de un electrón: para realizar la medida (para poder "ver" de algún modo el electrón) es necesario que un fotón de luz choque con el electrón, con lo cual está modificando su posición y velocidad; es decir, por el mismo hecho de realizar la medida, el experimentador modifica los datos de algún modo, introduciendo un error que es imposible de reducir a cero, por muy perfectos que sean nuestros instrumentos.

En definitiva, el electrón de un átomo ya no puede definirse como una partícula que describe una trayectoria precisa dentro del átomo, sino que debemos admitir una inexactitud en la determinación de su posición y, por tanto, incorporar el concepto de orbital en sustitución del de órbita.

***Orbital** atómico es la región del espacio alrededor del núcleo en la que existe gran probabilidad de encontrar un electrón con una energía determinada.*

7.- MODELO ATÓMICO DE LA MECÁNICA CUÁNTICA. ORBITAL

En 1926 E. Schrödinger propuso presentar al electrón en su comportamiento como una onda. El electrón está "sujeto" por el campo eléctrico producido por el núcleo, circunstancia que sólo ocurre si la onda asociada al electrón es estacionaria.

La función de onda que define al electrón se representa con la letra Ψ , y se calcula como una solución de la ecuación de onda a través de procesos de cálculos muy complejos. A título informativo, la ecuación de onda a resolver es la siguiente:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

donde E es la energía asociada al electrón y V el potencial del electrón.

La función de onda (Ψ) no tiene un significado físico (es una ecuación matemática), pero su cuadrado (Ψ^2) sí lo tiene:

Dado que el Principio de Incertidumbre establece que es imposible conocer simultáneamente la posición y la velocidad de un electrón, Ψ^2 representa la probabilidad de encontrar el electrón en una región concreta del espacio que rodea al núcleo, es decir, representa lo que hemos definido como orbital.

Así, mientras en el modelo de Bohr se habla de órbitas electrónicas definidas, en el modelo mecano-cuántico sólo se puede hablar de distribuciones de probabilidades para un electrón en un determinado nivel de energía.

8.- NÚMEROS CUÁNTICOS Y TIPOS DE ORBITALES.

Ideas clave:

- Como hemos dicho, las soluciones de la ecuación de onda permiten obtener la función de onda (Ψ) y, a partir de ella, la distribución de probabilidad (Ψ^2) de encontrar al electrón en un determinado nivel de energía.

- Estas soluciones dependen de cuatro parámetros, n , l , m_l y m_s , que se conocen como números cuánticos.

- Por tanto, los números cuánticos establecidos en las modificaciones al modelo de Bohr están en realidad implícitos en las soluciones de la ecuación de onda de Schrödinger (como vemos los equivalentes a los números cuánticos magnético de espín se simbolizan aquí de forma diferente).

Número cuántico principal, n

- $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$
- Está relacionado con el tamaño del orbital.
- $n = 1$, corresponde al nivel fundamental.
- Si n aumenta, más lejos se encuentra del núcleo la zona de mayor probabilidad de encontrar al electrón.
- Si n aumenta, la energía asociada al electrón aumenta (se hace menos negativa), el electrón se encuentra menos atado al núcleo.

Número cuántico orbital, del momento angular o acimutal, l

- $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$
- Está relacionado con la forma del orbital, con el módulo del momento angular y con la energía del orbital.
- Los orbitales que define el número cuántico orbital se designan por letras:
 - Si $l = 0 \rightarrow$ orbital s
 - Si $l = 1 \rightarrow$ orbital p
 - Si $l = 2 \rightarrow$ orbital d
 - Si $l = 3 \rightarrow$ orbital f
 - Si $l = 4 \rightarrow$ orbital g

Número cuántico magnético, m_l

- $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$
- Está relacionado con la orientación del orbital en el espacio, así:
 - Orbitales s $\rightarrow m_l = 0 \rightarrow$ no hay una orientación definida.
 - Orbitales p $\rightarrow m_l = -1, 0, 1 \rightarrow$ tres orientaciones posibles
 - Orbitales d $\rightarrow m_l = -2, -1, 0, 1, 2 \rightarrow$ 5 orientaciones posibles
 - Orbitales f $\rightarrow m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \rightarrow$ 7 orientaciones posibles

Número cuántico de espín, m_s

- $m_s = \pm 1/2$, para cada trío de valores únicos de n, l y m_l .
- Se puede considerar aquí lo mencionado respecto del número cuántico de espín en las modificaciones del modelo de Bohr.

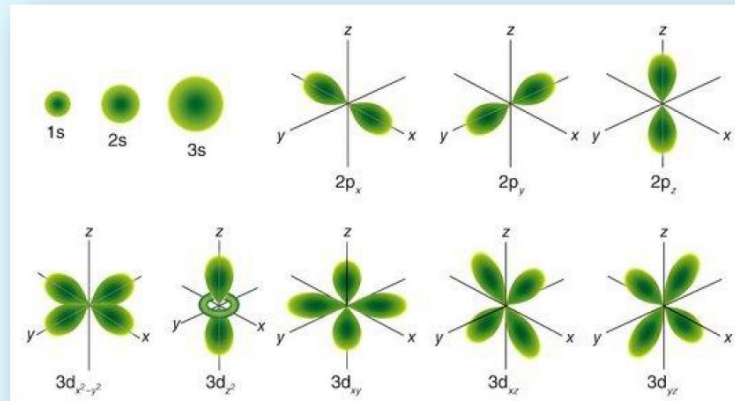
Por tanto:

- Cada trío único de valores de n, l y m_l representa a un orbital.
- Cada uno de los valores del número de espín representa a un electrón. Como m_s puede tomar dos valores por cada trío de valores únicos de n, l y m_l , cada orbital puede estar ocupado por dos electrones como máximo.

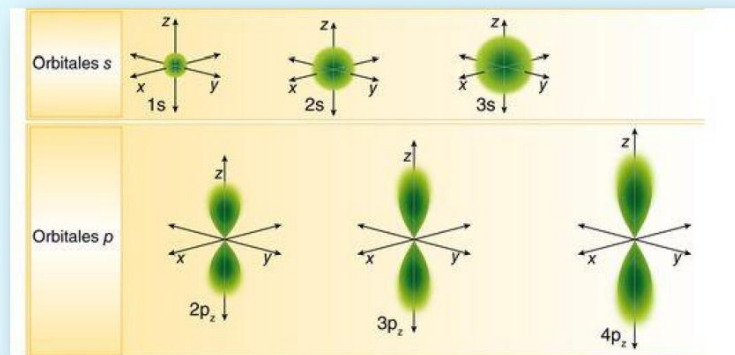
Distribución de electrones en un átomo por niveles y subniveles

Nivel de energía (n)	1	2		3			4			
Número total de orbitales (n ²)	1	4		9			16			
Tipo de orbitales	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f
Número de orbitales de cada tipo	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7
Denominación de los subniveles	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
Número máximo de electrones en los subniveles	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
Número máximo de electrones por nivel (2n ²)	2	8		18			32			

Forma y orientación de algunos orbitales



A medida que aumenta el valor de n , aunque se mantiene la forma, aumenta también el volumen del orbital.



Problema resuelto

Deduce los posibles números cuánticos para un electrón que ocupe un orbital 3s, un 6f, un 1s, un 4d y un 5p.

Orbital	n	l	m_l	m_s
3s	3	0	0	$\pm 1/2$
6f	6	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	$\pm 1/2$ (para cada valor de m_l)
1s	1	0	0	$\pm 1/2$
4d	4	2	-2, -1, 0, 1, 2	$\pm 1/2$ (para cada valor de m_l)
5p	5	1	-1, 0, 1	$\pm 1/2$ (para cada valor de m_l)

Problema resuelto

Razona si es posible que un electrón esté descrito por los siguientes números cuánticos:

a) $(1,1,0,1/2)$; b) $(2,1,0,1)$; c) $(1,2,1,-1/2)$; d) $(1,0,0,0)$

En caso afirmativo identifica el orbital que ocupa.

a) $(1, 1, 0, 1/2)$. Esta combinación no es posible pues el número cuántico orbital no puede tener un valor igual al número cuántico principal.

b) $(2, 1, 0, 1)$. Los tres números cuánticos primeros sí son posibles (orbital 2p), pero el cuarto número cuántico, el de espín, no es posible pues sus valores pueden ser solamente $\pm 1/2$. Por tanto, la combinación no es posible.

c) $(1, 2, 1, -1/2)$. Esta combinación no es posible pues el número cuántico orbital no puede tener un valor superior al número cuántico principal.

d) $(1,0,0,0)$. Los tres números cuánticos primeros sí son posibles (orbital 1s), pero el cuarto número cuántico, el de espín, no es posible pues sus valores pueden ser solamente $\pm 1/2$. Por tanto, la combinación no es posible.

Problema resuelto

Razona en qué se diferencian y en qué se parecen las siguientes parejas de electrones, sabiendo que pertenecen al mismo átomo:

a) $(1,0,0,1/2)$ y $(1,0,0,-1/2)$; b) $(2,1,0,1/2)$ y $(2,1,1,1/2)$; c) $(3,1,1,-1/2)$ y $(2,1,1,-1/2)$; d) $(3,2,1,1/2)$ y $(3,1,0,-1/2)$

En caso afirmativo identifica el orbital que ocupa.

a) Las dos combinaciones representan los dos electrones que ocupan el orbital 1s, es decir, los dos electrones están en el mismo orbital, cada uno con una orientación de espín diferente.

b) Los dos electrones ocupan el mismo nivel y el mismo subnivel, concretamente el orbital 2p. La diferencia está en que cada electrón está situado en uno de los tres posibles orbitales p, es decir, las orientaciones de las zonas de máxima probabilidad de encontrar los electrones son diferentes. Las orientaciones de espín de los dos electrones son iguales.

c) Son dos electrones situados en el mismo subnivel pero de dos niveles diferentes. Así, el primero se encuentra en el nivel 3 concretamente en el orbital 3p; el segundo se encuentra en el nivel 2, concretamente en el orbital 2p. Los dos electrones tienen la misma orientación de espín.

d) Los dos electrones se encuentran en el mismo nivel pero no el mismo subnivel. Así, el primero se encuentra en el orbital 3d mientras que el segundo ocupa el orbital 3p. Los dos electrones tienen una orientación de espín diferente.

9.- PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN DE PAULI. PRINCIPIO DE CONSTRUCCIÓN. PRINCIPIO DE MÁXIMA MULTIPLICIDAD.

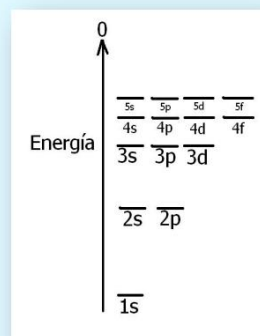
9.1.- Energía de los orbitales

- Para el átomo de hidrógeno la energía de los orbitales depende únicamente del número cuántico principal (tal como se vio en el modelo de Bohr). Lo mismo se puede decir para los átomos de un solo electrón.

- Esto es debido a que la atracción entre el electrón y el núcleo depende únicamente de la distancia que los separa.

- En la figura adjunta se representa la energía de los diferentes orbitales del átomo de hidrógeno. Como se puede ver todos los orbitales con el mismo número cuántico principal tienen la misma energía (en esta disposición se llama de *orbitales degenerados*).

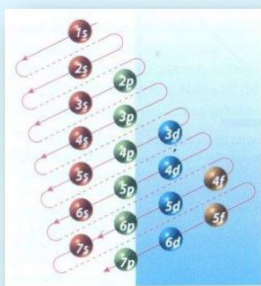
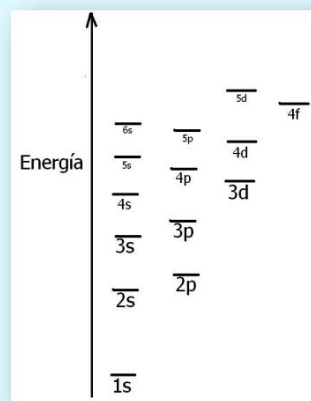
- Para *átomos polieletrónicos* la forma de los orbitales es la misma que las formas estudiadas para el átomo de hidrógeno, pero la presencia de más electrones afecta a la energía de los orbitales debido a la repulsión entre electrones y al apantallamiento de la fuerza del núcleo sobre los electrones más externos ejercido por



los electrones más internos. Dicho de otro modo, cada electrón está sujeto a la atracción del núcleo, pero esta fuerza de atracción se ve mermada por la repulsión y apantallamiento de los demás electrones.

- Como consecuencia de lo mencionado en el guión anterior, los orbitales de un mismo nivel dejan de ser degenerados pues los electrones adquieren diferente energía según la forma del subnivel que ocupan. En la figura adjunta se representa cómo están distribuidos los diferentes orbitales en orden creciente de energía (la energía de un orbital es negativa, cada vez menos negativa conforme aumenta el número cuántico principal).

- El orden relativo de energías de los orbitales de un átomo polielectrónico se puede recordar fácilmente con el diagrama de Moeller.



9.2.- Regla de construcción

- La distribución de los electrones de un átomo en orbitales recibe el nombre de **configuración electrónica**.

- Regla de construcción: Los orbitales se llenan en orden creciente de energía, con no más de dos electrones por orbital.

9.3.- Principio de exclusión de Pauli (1925)

"Dos electrones de un mismo átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales".

- Como ya se ha dicho antes, cada orbital de un átomo está definido por tres números cuánticos (n , l y m_l). Cada electrón en un orbital está definido por cuatro números cuánticos (n , l , m_l y m_s).

- Este principio se puede aducir para explicar el motivo por el cual la materia no penetra en la materia (por ejemplo, una persona no puede atravesar una pared) pese a que la materia está prácticamente vacía. Los electrones de dos átomos diferentes se repelen entre sí, pero además, al estar muy alejados unos de otros, aunque un átomo penetre en otro átomo, los electrones del primero no podrán ocupar niveles no permitidos del segundo, pues un orbital sólo admite dos electrones según el principio de exclusión de Pauli.

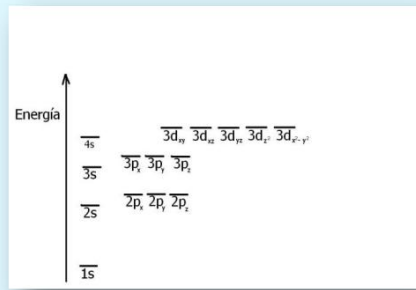
9.4.- Regla de máxima multiplicidad de Hund

“Cuando varios electrones ocupan orbitales degenerados (con la misma energía), lo harán en orbitales diferentes y con espines paralelos (electrones desapareados), mientras sea posible”.

Aclaraciones

- La palabra “espines” hace referencia en el enunciado anterior al número m_s . Dos electrones con espines paralelos son dos electrones con el mismo número m_s , ya sea éste $1/2$ o $-1/2$.

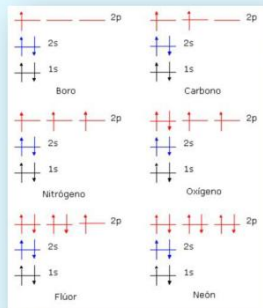
- Las palabras “orbitales degenerados” hacen referencia a en un mismo orbital, los diferentes tipos que se puedan presentar tienen la misma energía, es decir están degenerados. Veamos un ejemplo, si “ampliamos” la imagen que representa la energía de los diferentes orbitales en átomos polielectrónicos (página anterior) veríamos lo siguiente:



Vemos que los tres orbitales 2p y 3p tienen la misma energía, también los 5 orbitales 3d.

- Los electrones en los orbitales se suelen representar mediante flechas, \uparrow ó \downarrow . Hacia arriba puede representar, por ejemplo, $m_s = 1/2$; hacia abajo sería entonces $m_s = -1/2$.

Si se aplican las reglas mencionadas a los diferentes elementos se obtienen las distribuciones de electrones de los diferentes átomos. Por ejemplo, el llenado de los orbitales 2p, aplicando el principio de máxima multiplicidad de Hund se muestra en la figura adjunta. Abreviadamente las configuraciones electrónicas de estos elementos son:



Boro	$1s^2 2s^2 2p^1$
Carbono	$1s^2 2s^2 2p^2$
Nitrógeno	$1s^2 2s^2 2p^3$
Oxígeno	$1s^2 2s^2 2p^4$
Flúor	$1s^2 2s^2 2p^5$
Neón	$1s^2 2s^2 2p^6$

9.5.- Sustancias paramagnéticas y sustancias diamagnéticas

Según el comportamiento de la materia frente a un imán se clasifica en:

- Sustancias paramagnéticas: son aquellas que son atraídas por un imán
- Sustancias diamagnéticas: son aquellas que no son atraídas por un imán o que son débilmente repelidas por éste.

La causa de este comportamiento está en el espín de los electrones. Así, si los electrones se encuentran desapareados, presentan el mismo espín y, por tanto, un campo magnético neto que, al interactuar con el campo magnético del imán, provoca una fuerza de atracción o paramagnetismo. Por otro lado, si los electrones se encuentran apareados, presentan espines opuestos y, por tanto, no existe un campo magnético neto. Se da entonces el fenómeno del diamagnetismo.

Según hemos visto antes para el carbono, su configuración electrónica muestra dos electrones desapareados, por tanto debe ser una sustancia paramagnética.

9.6.- Estabilidad de subnivel lleno o semiocupado

El modelo mecanocuántico predice que una configuración electrónica que termine con un orbital totalmente lleno o semilleno confiere al átomo una estabilidad adicional. Así, por ejemplo, las siguientes configuraciones electrónicas cumplen con esta condición:

- 1s² Orbital lleno
- 1s² 2s² Orbital lleno
- 1s² 2s² 2p³ Orbital semilleno
- 1s² 2s² 2p⁶ Orbital lleno
- 1s² 2s² 2p⁶ 3s² Orbital lleno
- 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p³ Orbital semilleno
- 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² Orbital lleno
- 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d⁵ Orbital semilleno
- 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ Orbital lleno

El hecho de que un átomo pueda adquirir una estabilidad adicional explica la existencia de algunas excepciones en las configuraciones electrónicas esperadas según las reglas anteriores y las que se dan en realidad. Estas excepciones se dan principalmente en los metales de transición, tal como se puede ver en la figura adjunta. Este hecho también permite explicar el valor de muchos de los números de oxidación de los diferentes elementos pues los electrones que un elemento tiene tendencia a ganar o perder con mayor facilidad serán aquellos que dejen al ion con una configuración electrónica más estable.

configuración electrónica de los elementos químicos

Se han resaltado (en negro) los elementos químicos que presentan configuraciones electrónicas distintas de las esperadas

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

Problema resuelto

Deduce si los elementos Ni, Zn, Ti y Mn son paramagnéticos o diamagnéticos.

Las configuraciones electrónicas de estos elementos son:

Ni: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$

Zn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

Ti: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

Mn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

En todos estos elementos el último orbital que se está llenando es el 3d. Según el principio de máxima multiplicidad, los electrones que ocupan este orbital se distribuyen de la siguiente manera entre los cinco orbitales 3d:



Son paramagnéticas aquellas sustancias cuyos átomos tienen configuraciones electrónicas con electrones desapareados. En nuestro caso el manganeso, el titanio y el níquel (sobre todo el manganeso). El zinc no tiene electrones desapareados, por lo que debe ser diamagnético.

Problema resuelto

Dadas las siguientes configuraciones electrónicas:

a) $1s^2 2s^2$ b) $1s^2 2s^2 2p^6$ c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

indica: ¿a qué átomos neutros corresponden?, ¿a qué iones monopositivos?, ¿a qué iones mononegativos?

- Átomos neutros: a) Be; b) Ne; c) S
- Iones monopositivos: a) B^+ ; b) Na^+ ; c) Cl^+
- Iones mononegativos: a) Li^- ; b) F^- ; c) P^-

10. CLASIFICACIÓN PERIÓDICA. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA³

A finales de siglo XVIII Lavoisier estableció una lista de 33 sustancias elementales (según la definición de elemento químico de Robert Boyle: sustancia simple y primitiva que no se puede descomponer en otras sustancias más simples y que es el constituyente de las llamadas sustancias compuestas). De estas sustancias hoy sabemos que ocho no son elementos sino compuestos, además de la luz y el calórico, considerados por Lavoisier como elementos.

Poco después, en 1830 ya se conocían 55 elementos químicos y en 1869, cuando Mendeleiev propuso su tabla periódica, se conocían 69 elementos químicos.

Dada la cantidad de elementos químicos conocidos en el s. XIX, se hacía necesaria algún tipo de clasificación que facilitara a los químicos su estudio y la comprensión de sus propiedades. Ya el propio Lavoisier clasificaba las sustancias en metálicas y no metálicas y, también desde el principio, se comprobó la existencia de familias de elementos que presentaban muchas semejanzas entre sí. De intuía que debía existir una ley natural que relacionase los elementos.

Los criterios seguidos para agrupar los elementos, fundamentalmente fueron:

- La semejanza de las propiedades físicas y químicas de los elementos y sus compuestos.
- La relación que estas propiedades pudieran tener con alguna característica de los átomos, principalmente con la masa atómica.

³ Tomada en su mayor parte del texto: *Química*, Ed. Guadiel (2003).

Las tríadas de Döbereiner en 1817, el tornillo telúrico de Charcourtois en 1862 y las octavas de Newlands en 1866 son algunos de los intentos que merecen mención.

En 1869 y 1870, dos científicos, el ruso Dimitri Mendeleiev (1834-1907) y el alemán L. Meyer (1830-1895), presentaron independientemente su célebre *Tabla Periódica*. La clasificación de Mendeleiev era más elaborada que la de Meyer, contenía todos los elementos conocidos hasta entonces, ordenados en una tabla de doble entrada según los criterios siguientes:

- *Masa atómica creciente*. Los elementos se ordenan de izquierda a derecha, según este criterio en líneas horizontales (en la original de Mendeleiev era de arriba abajo).
- *Semejanza de las propiedades*. Los elementos que presentan propiedades semejantes se sitúan en columnas verticales.

El planteamiento de Mendeleiev fue que las propiedades de los elementos debían responder a una *ley periódica* que todavía se desconocía. Este convencimiento le llevó a *predicciones arriesgadas*, que el tiempo confirmó como ciertas:

- *Cuestionar el valor de la masa atómica* de algunos elementos, como el indio, el berilio y el uranio, y asignarles otro valor que consideró más correcto.
- *Invertir el orden de masas atómicas* en ciertos elementos para que éstos quedasen agrupados con otros de sus mismas propiedades, como teluro-yodo o cobalto-níquel.
- *Dejar huecos en la tabla* correspondientes a elementos aún no descubiertos y predecir las propiedades que tendrían. Es el caso del galio, el germanio o el escandio.

La clasificación propuesta por Mendeleiev y Meyer experimentó diversas modificaciones con el paso del tiempo, pero pese a ello, mantenía una sustancial dificultad: considerar la masa atómica como el criterio de ordenación implica colocar varios elementos fuera de su lugar para que queden agrupados por semejanza de propiedades.

Por lo tanto, había que compatibilizar los dos hechos: las propiedades químicas de los elementos se repiten periódicamente y la masa atómica no es criterio suficiente para obtener una ordenación coherente. La cuestión era: ¿cuál sería la propiedad fundamental en que basar la ley periódica?

11.- CLASIFICACIÓN PERIÓDICA ACTUAL

En 1914 H. Moseley (1887-1915, murió en la Primera Guerra Mundial) determinó el número atómico de los diferentes elementos, es decir, el número de protones que hay en el núcleo de los átomos. Lo hizo a partir del estudio de los espectros de difracción de rayos X de los elementos; concretamente comprobó la relación entre la carga nuclear y las frecuencias de dichos espectros.

Resulta que la carga nuclear determinada en los elementos coincidía con la posición de dicho elemento en la tabla periódica. Éste es el verdadero orden en que se agrupan los elementos en la tabla, en orden creciente de número atómico (Z) y no en orden creciente de masa atómica (Mendeleiev hizo bien en alterar el orden de algunos elementos).

La ley periódica:

Cuando los elementos se colocan en orden creciente de número atómico, tiene lugar una repetición periódica de ciertas propiedades físicas o químicas de aquellos.

Descripción del sistema periódico

Las masas atómicas entre paréntesis se corresponden con las de aquellos isótopos que son más estables o más abundantes.

<http://www.ptable.com/>

Otras formas de la tabla periódica

http://www.meta-synthesis.com/webbook/35_pt/pt.html

12.- RELACIÓN ENTRE CLASIFICACIÓN PERIÓDICA Y CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA

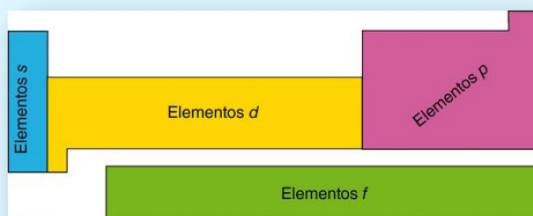
Ideas clave:

- La justificación de la longitud de los periodos está en el orden de llenado de los diferentes orbitales atómicos.
- Es precisamente esta distribución electrónica la que determina las propiedades de los elementos, más concretamente: las propiedades químicas de un elemento dependen casi exclusivamente de la distribución electrónica del nivel energético más externo.

La estructura de última capa o nivel puede resumirse así (n es el número de periodo):

- Alcalinos $n s^1$
- Alcalinotérreos $n s^2$
- Térreos (boroideos) $n s^2 p^1$
- Carbonoideos $n s^2 p^2$
- Nitrogenoideos $n s^2 p^3$
- Anfígenos $n s^2 p^4$
- Halógenos $n s^2 p^5$
- Gases nobles $n s^2 p^6$
- Elementos de transición $(n - 1) d^{\text{variable}} n s^2$
- Elementos de transición interna $(n - 2) f^{\text{variable}} (n - 1) d^1 n s^2$

Así, podemos dividir el sistema periódico en zonas:

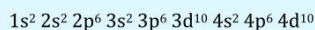


Así pues, conociendo la colocación de un elemento en el sistema periódico podremos obtener información valiosa acerca del último nivel ocupado, del orbital que rellena, del número de electrones que intervendrán en los procesos reactivos, etc.

No siempre las configuraciones electrónicas siguen las estrictas reglas de llenado que hemos comentado, hay excepciones en algunos átomos debidas generalmente a pequeñas diferencias de energía entre los orbitales más externos. Por ejemplo, el paladio debería tener:



y en cambio tiene:



Otro ejemplo es la plata, que debería tener:



y en cambio tiene:



La gran estabilidad que presentan los gases inertes es función de su estructura electrónica de capa completa ($ns^2 np^6$). Los demás elementos tienen tendencia a ganar, perder o compartir electrones a fin de conseguir obtener una estructura de gas noble, que es la de mínima energía y, por tanto, la de mayor estabilidad. Otras estructuras electrónicas estables son, por este orden, aquellas que permiten que los átomos consigan:

- último orbital lleno
- orbitales internos llenos
- orbitales semillenos
- último orbital semilleno

Problema resuelto

Dadas las configuraciones electrónicas siguientes:

A: $1s^2 2s^2 2p^5$; B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; C: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

Indica el grupo y el periodo de cada elemento e identifícalo.

- El elemento A tiene estructura de última capa de tipo $s^2 p^5$, por lo que pertenece al grupo 17, el de los halógenos; por el número 2 de dicha capa su periodo será el segundo; y al tener 9 electrones su número atómico es también 9, lo que lo identifica como el flúor.
- El elemento B tiene estructura de última capa de tipo s^2 , por lo que pertenece al grupo 2, el de los alcalinotérreos; por el número 3 de dicha capa su periodo será el tercero; y al tener 12 electrones su número atómico es también 12, lo que lo identifica como el magnesio.
- El elemento C tiene en la penúltima capa orbitales d incompletos, por lo que pertenece al grupo de metales de transición, y por tener 8 electrones en dicho orbital estará incluido en el llamado grupo 10; el número 4 de su última capa nos indica que su periodo será el cuarto; y al tener 28 electrones su número atómico es también 28, lo que lo identifica como el níquel.

1) $a = 1$ por cada electrón que corresponda a la configuración electrónica del último gas noble. Por ejemplo, en el magnesio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) hay 10 electrones hasta la configuración electrónica del último gas noble ($2p^6$), por tanto, $a = 10$.

2) $a < 1$ por cada electrón por encima de la configuración del último gas noble. Por ejemplo, en el magnesio hay dos electrones por encima de la configuración electrónica del último gas noble, por tanto hay dos electrones con $a < 1$. Ahora bien, si vamos a considerar la carga nuclear efectiva que se ejerce sobre uno de los electrones más externos, debemos decir que sólo hay un electrón con $a < 1$ ya que un electrón no se apantalla a sí mismo.

Las propiedades físicas y químicas que se repiten con cierta regularidad a lo largo de los grupos y periodos se denominan propiedades periódicas. Las más importantes son: *radio atómico y radio iónico, la energía de ionización, la afinidad electrónica, la electronegatividad y el carácter metálico*.

Radio atómico

1) Dificultades para medir el radio de un átomo. Hay varias razones por las que existe esta dificultad, así, el átomo es un sistema dinámico de partículas que sufren la influencia de los átomos vecinos. También porque los orbitales que componen la corteza electrónica no tienen dimensiones definidas (recordar aquí la definición de orbital establecida en la página 20).

2) Solución. El valor que se asigna al *radio atómico* es la mitad de la distancia entre los núcleos de dos átomos iguales enlazados entre sí.

3) Variación del radio atómico en la tabla periódica. Si se estudian los valores de los radios atómicos de los elementos se puede observar que:



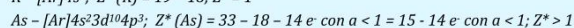
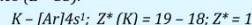
- En un periodo: al aumentar el número atómico, disminuye el radio del átomo.

- En un grupo: al aumentar el número atómico, aumenta el radio atómico.

4) Explicación.

- En un periodo: son dos hechos que en un periodo al aumentar Z se incrementa la carga nuclear efectiva sobre el electrón más externo y también que en un periodo el número de niveles ocupados no varía. En consecuencia, aumenta la intensidad de atracción entre el electrón y el núcleo, por lo que disminuye la distancia entre ellos.

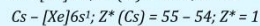
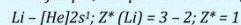
Por ejemplo, comparemos las cargas nucleares efectivas sobre el electrón más externo en el caso del potasio ($Z = 19$) y el arsénico ($Z = 33$).



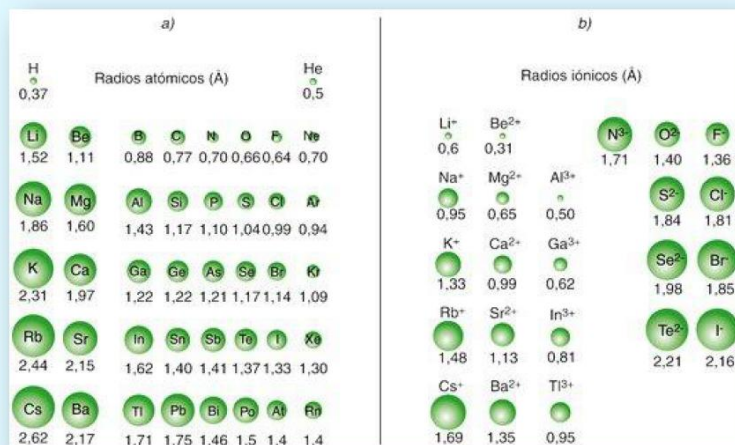
La carga nuclear efectiva sobre los e^- más externos es mayor en el arsénico que en el potasio, los electrones son atraídos con más intensidad y el átomo es más pequeño.

- En un grupo: son dos hechos que en un grupo al aumentar Z se incrementa el número de niveles ocupados y que la carga nuclear efectiva sobre el electrón más externo es la misma. En consecuencia, aumenta el radio atómico.

Por ejemplo, comparemos el litio ($Z = 3$) con el cesio ($Z = 55$).



La carga nuclear efectiva sobre el e^- más externo es la misma en ambos casos, pero en el litio el último electrón está en el segundo nivel y en el cesio está en el sexto nivel. El átomo de cesio es mayor que el de litio.



Radio iónico

En general se puede decir que los cationes son de menor tamaño que los átomos de los que proceden; los aniones son de mayor tamaño que sus átomos respectivos (ver imagen superior).

Veamos la explicación en términos de carga nuclear efectiva y con ejemplos.

- Cation K⁺. La configuración electrónica del potasio es [Ar]4s¹, mientras que la configuración electrónica del K⁺ es [Ar].

$$Z^*(K) = 19 - 18; Z^* = 1$$

$$Z^*(K^+) = 19 - 10 - 7e^- \text{ con } a < 1; Z^* = 9 - 7e^- \text{ con } a < 1; Z^* > 1$$

La carga nuclear efectiva es mayor en el catión potasio y, por tanto, los electrones son atraídos con mayor fuerza, el catión es menor en tamaño al átomo. Esta razón es común en los cationes pero, además, en el potasio el último electrón se encuentra en el cuarto nivel mientras que en el catión potasio el cuarto nivel no tiene electrones.

- Anión Cl⁻: La configuración electrónica del cloro es [Ne]3s²3p⁵, mientras que la configuración electrónica del cloruro es [Ne]3s²3p⁶.

$$Z^*(Cl) = 17 - 10 - 6e^- \text{ con } a < 1; Z^* = 7 - 6e^- \text{ con } a < 1$$

$$Z^*(Cl^-) = 17 - 10 - 7e^- \text{ con } a < 1; Z^* = 7 - 7e^- \text{ con } a < 1$$

La carga nuclear efectiva es menor en el anión cloruro y, por tanto, los electrones son atraídos con menor fuerza, el anión es mayor en tamaño al átomo. Esta razón es común en los aniones.

En los iones y átomos isoelectrónicos, como O²⁻, F⁻, Ne, Na⁺ y Mg²⁺, el radio disminuye conforme aumenta la carga nuclear. En los ejemplos mencionados, la configuración electrónica es [He]2s²2p⁶, sin embargo la carga nuclear efectiva, de menor a mayor es:

$$\begin{array}{ll} O^{2-} & Z^* = 8 - 2 - 7e^- \text{ con } a < 1 = 6 - 7e^- \text{ con } a < 1 \\ F^- & Z^* = 9 - 2 - 7e^- \text{ con } a < 1 = 7 - 7e^- \text{ con } a < 1 \\ Ne & Z^* = 10 - 2 - 7e^- \text{ con } a < 1 = 8 - 7e^- \text{ con } a < 1 \\ Na^+ & Z^* = 11 - 2 - 7e^- \text{ con } a < 1 = 9 - 7e^- \text{ con } a < 1 \\ Mg^{2+} & Z^* = 12 - 2 - 7e^- \text{ con } a < 1 = 10 - 7e^- \text{ con } a < 1 \end{array}$$

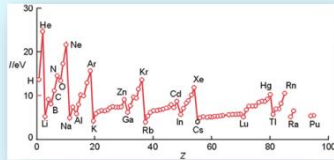
Energía de ionización (E_i)

1) Definición 1. La energía de ionización es la mínima energía necesaria para que un átomo neutro de un elemento, en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental, ceda un electrón de su nivel externo y dé lugar a un ión monopositivo, también en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

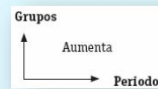
2) Definición 2. La energía de ionización, o potencial de ionización, se define como la energía mínima necesaria para arrancar un electrón de un átomo gaseoso en su estado fundamental, transformándolo en un ion positivo. Se expresa siempre referida a un mol de átomos y se representa por I.



3) Las energías de ionización son positivas ya que el átomo en su estado fundamental es un sistema estable. Así, arrancar un electrón implica el aporte de energía.



4) Variación en la tabla periódica. La energía de ionización aumenta al avanzar en un periodo y al ascender en un grupo.

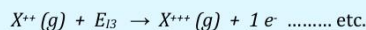


5) Explicación. Las explicaciones ofrecidas para comparar el tamaño de los átomos pueden también servir aquí.

- En un grupo: al bajar en un grupo aumenta el tamaño del átomo y sin embargo la carga nuclear efectiva no cambia. Por tanto, el último electrón de cada átomo es retenido cada vez con menos fuerza conforme bajamos en un grupo siendo necesaria cada vez menos energía para que sea arrancado del átomo.

- En un periodo: al avanzar en un periodo el tamaño del átomo disminuye ya que la carga nuclear efectiva aumenta. Los electrones son retenidos con mayor fuerza al avanzar en un periodo y es necesaria, conforme se avanza, cada vez más energía para arrancar el último electrón del átomo.

6) 2^{a} , 3^{a} , 4^{a} , ... energías de ionización. Mientras un átomo tenga electrones es posible que puedan ser arrancados del mismo. Así,



donde E_{i2} , E_{i3} , son las segunda, tercera, etc..., energías de ionización del átomo.

El valor de estas energías es cada vez más alto respecto del valor anterior ya que el apantallamiento disminuye y la carga nuclear efectiva aumenta.

7) Energía de ionización del hidrógeno. El cálculo teórico de la energía de ionización del átomo de hidrógeno se hizo en el problema resuelto de la página 15.

Problema resuelto

Compara razonadamente la primera energía de ionización de estos elementos: Rb ($Z = 37$) y Ag ($Z = 47$)

Tanto el rubidio como la plata se encuentran en el mismo periodo. Al avanzar en un periodo el tamaño del átomo disminuye ya que la carga nuclear efectiva aumenta. Los electrones son retenidos con mayor fuerza al avanzar en un periodo y es necesaria, conforme se avanza, cada vez más energía para arrancar el último electrón del átomo. Por este motivo será mayor la primera energía de ionización de la plata.

Como comprobación vamos a estimar el valor de la carga nuclear efectiva ejercida sobre el último electrón en cada caso:

- Configuración electrónica del rubidio: $[\text{Kr}] 5s^1$

- Configuración electrónica de la plata: $[\text{Kr}] 5s^1 4d^{10}$ (se consigue más estabilidad apareando los electrones 4d y desapareando los electrones 5s).

$$Z^* (\text{Rb}) = 37 - 36 = 1$$

$$Z^* (\text{Ag}) = 47 - 36 - 10 e^- \text{ con } a < 1; Z^* (\text{Ag}) = 11 - 10 e^- \text{ con } a < 1; Z^* (\text{Ag}) > 1$$

La carga nuclear efectiva es mayor en la plata que en el rubidio, por tanto el último electrón es retenido con mayor fuerza en la plata y su potencial de ionización será mayor.

Si se observa el valor medido de esos potenciales en una tabla de datos:

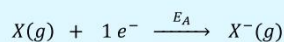
$$E_i (\text{Rb}) = 403 \text{ kJ/mol}$$

$$E_i (\text{Ag}) = 731 \text{ kJ/mol}$$

Afinidad electrónica (E_A)

1) Definición 1. Es la energía intercambiada en el proceso por el que un átomo neutro, en estado gaseoso y en su estado fundamental, recibe un electrón y se transforma en un ion mononegativo, también en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

2) Definición 2. La afinidad electrónica o electroafinidad es la energía liberada cuando un átomo gaseoso en su estado fundamental incorpora un electrón libre, transformándose así en un ion negativo.



3) Valores de la electroafinidad. La electroafinidad se ha colocado encima de la flecha del proceso porque puede ir unas veces a la derecha (energía que hay que aportar, endotérmico) o a la izquierda (energía que se desprende, exotérmico).

- Proceso exotérmico: E_A negativa. Cuanto más negativa sea más favorecido está el proceso, es decir, mayor tendencia del átomo a captar un electrón.

- Proceso endotérmico: E_A positiva. Cuanto más positiva sea menos favorecido está el proceso, es decir, menor tendencia tendrá el átomo a captar un electrón.

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periodo 1	52	78																116
Periodo 2	72	122											81	122	7	1141	328	29
Periodo 3	72	118											45	1194	72	203	349	95
Periodo 4	48	10	18	8	51	64	16	64	112	118	47	28	118	76	195	325	39	
Periodo 5	47	31	41	68	72	63	101	110	54	126	32	28	116	103	190	295	41	
Periodo 6	45	24	34	61	74	74	107	117	54	124	32	28	116	103	190	295	41	
Periodo 7	44																	

4) Variación en la tabla periódica. Aquí la tendencia es poco regular, pero en general:

- En un grupo la tendencia a aceptar electrones aumenta de abajo hacia arriba, es decir la E_A se hace cada vez menor (cada vez menos positiva o cada vez más negativa).

- En un periodo la tendencia a aceptar un electrón aumenta de izquierda a derecha, es decir,

la E_A se hace cada vez menor (cada vez menos positiva o cada vez más negativa). En un periodo hay bastantes excepciones a esta regla tal como se puede ver en la tabla de afinidades de la página anterior.

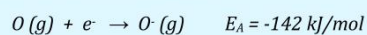
5) Explicación. La tendencia de un átomo a captar un electrón será tanto mayor cuanto más estable sea la configuración electrónica del ión negativo resultante. Así,

- Los halógenos son los átomos que forman aniones X^- con mayor facilidad. Todos ellos tienen una estructura electrónica de valencia $ns^2 np^5$, y, por lo tanto, al aceptar un electrón, alcanzan estructura electrónica externa de gas noble, $ns^2 np^6$, que es especialmente estable. Todos los halógenos tienen electroafinidades negativas con valores altos.

- Los alcalinotérreos tienen una tendencia mínima a ganar un electrón ya que todos ellos tienen un orbital completamente lleno (ns^2). Capturar un electrón supone tener un electrón desapareado en un orbital, circunstancia que no es más estable que aquella de donde proceden. Los alcalinotérreos tienen electroafinidades positivas.

- Los elementos del grupo 15 (nitrogenoideos) también presentan poca tendencia a ganar un electrón (sobre todo el nitrógeno) ya que su configuración electrónica tiene máximo desapareamiento (estable) y ganar un electrón supone una configuración electrónica menos estable.

6) Segunda afinidad electrónica. La tendencia a ganar un segundo electrón en cualquier anión mononegativo es siempre mayor de cero. Por ejemplo:



Electronegatividad

1) Definición 1. La electronegatividad de un elemento se define como la tendencia relativa de sus átomos para atraer los electrones de otros átomos con los que están enlazados.

2) Definición 2. Electronegatividad es la tendencia que tiene un elemento para atraer hacia sí el par electrónico del enlace compartido con otro. Es, por tanto, una propiedad de los átomos enlazados químicamente entre sí.

3) En 1939 L. Pauling (1901-1994) estableció una escala arbitraria de electronegatividades. Esta escala, que asigna un valor de 4 para el átomo más electronegativo, el flúor, es la más utilizada hoy día. A partir de este valor de electronegatividad asignado se determinan todos los demás.

Electronegatividades de Pauling de algunos elementos

1																	18			
H 2,1																				
Li 1,0	Be 1,5															B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0				
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8				
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5				
Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 1,0-1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2				
Fr 0,7	Ra 0,9																			

4) Variación en la tabla periódica. Observando la tabla de electronegatividades de la página anterior podemos ver que:



- En un grupo la electronegatividad aumenta desde abajo hacia arriba.
- En un periodo la electronegatividad aumenta conforme se avanza en el mismo.

Estas dos reglas se cumplen bien en los elementos representativos (grupos 1 y 2, 13 a 17). En los metales de transición hay bastantes excepciones a dichas reglas.

Los gases nobles no presentan electronegatividad ya que su tendencia a formar enlace es mínima.

5) Utilidad. La electronegatividad es una magnitud que se utiliza mucho para predecir el tipo de enlace que se forma entre dos elementos (ver tema siguiente). También permite predecir el mayor o menor carácter metálico de un elemento, así, los elementos con electronegatividad alta son no metálicos mientras que los de baja electronegatividad tienen mayor carácter metálico, tanto mayor cuanto menor sea ésta. Las principales propiedades de metales y no metales son:

		Metales	No metales
Propiedades físicas	<i>Conductividad eléctrica</i>	Elevada. Disminuye al aumentar la temperatura.	Deficiente, excepto el carbono en su forma alotrópica de grafito.
	<i>Conductividad térmica</i>	Elevada.	Deficiente, excepto el carbono en su forma alotrópica de grafito.
	<i>Brillo</i>	Gris metálico, excepto cobre y oro.	Sin brillo metálico
	<i>Estado de agregación</i>	Sólidos, excepto el mercurio. El punto de fusión del cesio y del galio es bajo, alrededor de 30 grados centígrados.	Sólidos, líquidos o gaseosos.
	<i>Ductilidad⁴</i>	Dúctiles.	No son dúctiles.
	<i>Tipo de enlace</i>	En estado sólido, enlace metálico.	Moléculas con enlaces covalentes.
	<i>Características físicas</i>	Maleables ⁵ .	En estado sólido son quebradizos.
Propiedades químicas	<i>Electrones de valencia</i>	Pocos: tres o menos.	Muchos: cuatro o más.
	<i>Afinidad electrónica</i>	Débil tendencia a aceptar electrones.	Elevada tendencia a aceptar electrones: forman aniones con facilidad.
	<i>Energía de ionización</i>	Baja: forman cationes con facilidad.	Elevada.
	<i>Electronegatividad</i>	Baja.	Elevada.
	<i>Compuestos</i>	Iónicos con los no metales	Iónicos con los metales y moleculares con otros no metales.

⁴ La ductilidad es una propiedad que presentan algunos materiales, como las aleaciones metálicas o materiales asfálticos, los cuales bajo la acción de una fuerza, pueden deformarse ostensiblemente sin romperse permitiendo obtener alambres o hilos de dicho material. A los materiales que presentan esta propiedad se les denomina dúctiles. Los materiales poco o nada dúctiles se clasifican de frágiles.

⁵ La maleabilidad es la propiedad de la materia, que junto a la ductilidad presentan los cuerpos a ser labrados por deformación. Se diferencia de aquella en que mientras la ductilidad se refiere a la obtención de hilos, la maleabilidad permite la obtención de delgadas láminas de material sin que éste se rompa.

2. Radiación del cuerpo negro

Todo cuerpo material emite un espectro continuo de ondas electromagnéticas a causa de la temperatura. Dicha radiación se denomina radiación térmica.

Las propiedades de la radiación térmica son las siguientes:

- La intensidad (energía por unidad de tiempo a través de una superficie S dada) está relacionada con la temperatura. Matemáticamente

$$I = \frac{E}{tS} = \frac{P}{S} = f(T)$$

en donde $f(T)$ es una función de la temperatura.

- Si la temperatura del emisor aumenta, la radiación se desplaza hacia longitudes de onda más cortas, con más energía. Es decir, $T \uparrow \rightarrow \lambda \downarrow$.
- Los cuerpos materiales absorben radiación del entorno, produciéndose intercambios de radiación electromagnética. Si $I_{em} = E_{abs}$, entonces se alcanza en algún punto el equilibrio térmico con $T_{em} = T_{abs}$.
- Un buen absorbente de radiación es equivalente a un buen emisor de radiación.
- Noción de “cuerpo negro”: es un cuerpo que absorbe por igual radiación de todas las longitudes de onda (por eso se llama “negro”), desde el infrarrojo al ultravioleta. Un cuerpo negro tiene dos propiedades básicas. La primera es que a $T \neq 0K$ absorbe o emite más que cualquier otro cuerpo. La segunda es que su radiación es independiente de la clase de cuerpo y de su naturaleza o composición particular. Generalmente, un cuerpo negro se visualiza de forma abstracta como una “caja negra” a la que se hace un orificio hueco fino, por donde escapa la radiación térmica y electromagnética.

2.1. Ley de Stefan-Boltzmann

Esta ley es válida para cualquier cuerpo negro y señala que la potencia total del cuerpo negro (radiada o absorbida) es igual a

$$P = \sigma S T^4 \leftrightarrow I = \frac{P}{S} = \sigma T^4 \quad (1)$$

en donde $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$ es la llamada constante de Stefan-Boltzmann.

2.2. Ley de Wien

La longitud de onda a la que el cuerpo negro radia con energía máxima es inversamente proporcional a la temperatura:

$$\lambda(max) = \frac{C}{T} \quad (2)$$

y donde $C = 2.9 \cdot 10^{-3} K \cdot m$.

3. Ley de Planck

La hipótesis cuántica señala que la radiación emitida por un cuerpo negro no toma cualquier valor en energía sino que sólo valores fijos y discretos de forma que

$$E = nhf \quad (3)$$

y donde $n = 1, 2, \dots, \infty$, $h = 6.63 \cdot 10^{-34} Js$ es la constante de Planck y f es la frecuencia de la radiación emitida. Con esta idea, Planck fue capaz de deducir la expresión (complicada para el nivel de este curso) de la curva experimental de la radiación del cuerpo negro.

4. Efecto fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico, hoy común en muchas aplicaciones prácticas como paneles solares y otros dispositivos, fue un quebradero de cabeza para los físicos clásicos. Las propiedades experimentales del fenómeno eran bastante chocantes:

- La frecuencia de la radiación que producía el efecto fotoeléctrico era siempre mayor o igual que una frecuencia mínima que dependía del material. Es decir $f_{luz} \geq f_{min}$ para observar dicho efecto.
- La velocidad de los electrones v_e aumenta si la intensidad aumenta, pero no varía el potencial “de frenado” de dichos electrones.
- Si la intensidad aumenta, sorprendentemente, aumenta el número de electrones emitidos, siempre que la frecuencia supere el umbral mencionado anteriormente.
- El potencial de frenado mantiene una relación lineal con la frecuencia de la radiación incidente, y es igual en todas las sustancias fotoemisoras.

Introducimos la notación siguiente: f es la frecuencia de la radiación incidente, W_{ext} es el trabajo de extracción de la sustancia correspondiente y E_c es la energía cinética de los fotoelectrones. Einstein, en 1905, dió con una explicación del efecto fotoeléctrico que le valió el Nobel en 1921. Para ello usó la teoría o hipótesis cuántica de Planck y el principio de conservación de la energía. Si usamos este último principio:

$$E(\text{inicial}) = E(\text{final})$$

$$hf = W_{ext} + E_c(\text{elec})$$

$$\boxed{hf = hf_0 + \frac{1}{2}mv^2} \quad (4)$$

Esta última ecuación se llama Ley de Einstein del efecto fotoeléctrico, y dicha ecuación se verificó experimentalmente. En dicha ecuación, el potencial de frenado se mide conectando un circuito con una batería que suministre cierto potencial, de forma que frenamos a los electrones salientes (fotoelectrones) hasta no detectar corriente. El potencial para detener a los electrones es precisamente el potencial de frenado V_f y se puede calcular de dos formas equivalentes

$$E_c(\text{elec}) = \frac{1}{2}mv^2 = eV_f$$

o bien

$$V_f = \frac{E_c(\text{elec})}{e} = \frac{h(f - f_0)}{e}$$

y donde $e = 1.6 \cdot 10^{-19}C$ es la carga elemental del electrón.

5. Espectros y modelo de Bohr

Los elementos presentan un espectro discreto y no continuo de absorción y de emisión.

Balmer (s.XIX) descubrió que para el átomo de hidrógeno la fórmula siguiente daba la separación de las líneas espectrales observadas:

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)} \quad (5)$$

y donde $R_H = \text{constante} = 109677.581 \text{cm}^{-1} = 13.6 \text{eV}$ es la llamada constante de Rydberg o simplemente Rydberg. n_f, n_i son números enteros estrictamente positivos y determinan las llamadas series espectrales, de forma que n_f da la serie, y n_i da la línea dentro de la serie.

El modelo de Bohr fue capaz de explicar esta fórmula, y también usó la hipótesis de Planck, como Einstein la usó para el efecto fotoeléctrico. Este modelo está basado en las siguientes hipótesis:

- Los electrones giran en órbitas circulares en trayectorias definidas y estacionarias.
- Las órbitas están cuantizadas de forma que el momento angular L es múltiplo entero de la constante de Planck dividida por 2π , que se simboliza como $h/2\pi = \hbar$. Es decir,

$$L = mvr = n\hbar = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, \dots, \infty$$

- En las trayectorias estacionarias u órbitas circulares no se emite o radia energía electromagnética.
- Para emitir o absorber energía, en forma de radiación electromagnética, se cumple la ley de Planck: $\Delta E = h(f - f_0)$.

Las consecuencias de este modelo, sin entrar en detalles, son las siguientes:

- Las órbitas están cuantizadas según la ley

$$R_n = \frac{1}{K_C m e^2} \hbar^2 n^2 = a_0 n^2 \quad (6)$$

en donde K_C es la constante de Coulomb, $n \in \mathbb{Z}^+ = 1, 2, \dots, \infty$ y donde

$$a_0 = a_B = \frac{\hbar^2}{K_C m e^2} = \frac{h^2}{4\pi^2 K_C m e^2}$$

es el radio de Bohr, unos 0.53\AA , y m es la masa del electrón. También se puede escribir usando la llamado constante de estructura fina electromagnética

$$\alpha = \frac{K_C e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

en la forma siguiente

$$R_n = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar}{m c} n^2 = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{h}{2\pi m c} \right) n^2$$

- Las velocidades también están cuantizadas

$$v_n = \frac{n\hbar}{mR_n} = \frac{K_C e^2}{\hbar n} = \frac{\alpha c}{n} \quad (7)$$

- La energía en una órbita está cuantizada de la forma siguiente

$$E_n = -\frac{2\pi^2 K_C^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{K_C^2 m e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (8)$$

De esta expresión se deduce la fórmula de Balmer y la representación de la constante de Rydberg en términos de constantes fundamentales como sigue:

$$R_H = \frac{2\pi^2 K_C^2 m e^4}{h^2} = \frac{K_C^2 m e^4}{2\hbar^2}$$

La deducción de las fórmulas es muy sencilla. Primero, usando la segunda ley de Newton, equilibramos la fuerza centrípeta con la fuerza eléctrica en valor absoluto

$$F_C = F_{el}$$

$$m \frac{v^2}{R} = K_C \frac{Q_1 Q_2}{R^2}$$

Para el átomo de hidrógeno, tenemos que $Q_1 = Q_2 = e$, donde e es la carga eléctrica del electrón, tenemos

$$m \frac{v^2}{R} = K_C \frac{e^2}{R^2}$$

Ahora, usando la hipótesis de Bohr para la cuantización del momento angular, se tiene que

$$mvR = n\hbar$$

de donde

$$v^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{m^2 R^2}$$

Sustituyendo esto en la expresión de la fuerza centrípeta, se tiene

$$m \frac{v^2}{R} = m \left(\frac{n^2 \hbar^2}{m^2 R^2} \right) \frac{1}{R} \quad (9)$$

Igualando a la fuerza eléctrica, como habíamos hecho arriba, tenemos que

$$m \left(\frac{n^2 \hbar^2}{m^2 R^2} \right) \frac{1}{R} = \left(\frac{n^2 \hbar^2}{m R^2} \right) \frac{1}{R} = K_C \frac{e^2}{R^2} \quad (10)$$

esto es

$$\left(\frac{n^2\hbar^2}{m}\right)\frac{1}{K_C e^2} = R \quad (11)$$

Es decir, la expresión antes mencionada de la cuantización de los radios en el modelo de Bohr

$$R(n) = r_n = \left(\frac{n^2\hbar^2}{m}\right)\frac{1}{K_C e^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar}{mc} n^2 \quad (12)$$

Para las velocidades, simplemente por sustitución de estos radios en la fórmula de la fuerza, nos permite deducir que

$$v^2 = \frac{K_C e^2}{mr_n} = \frac{K_C e^2}{m} \frac{(mK_C e^2)}{(n^2\hbar^2)} = \frac{n^2\hbar^2(K_C e^2)^2}{n^2\hbar^2}$$

luego

$$v = \frac{K_C e^2}{n\hbar} = \alpha \frac{c}{n}$$

Para las energías, simplemente usamos que la energía total del electrón en el átomo es la suma de la energía cinética y potencial del electrón (despreciamos los efectos del protón, su tamaño finito y dinámica):

$$E_T = E_c + E_p \quad (13)$$

La energía potencial eléctrica vale

$$E_p(el) = K_C \frac{Q_1 Q_2}{R}$$

Para el átomo de hidrógeno, tenemos que $Q_1 = q_{\text{protón}} = +e$ y $Q_2 = q_{\text{electrón}} = -e$, por lo que

$$E_p(el) = -K_C \frac{e^2}{R}$$

Sustituyendo esto en la energía total

$$E_T = \frac{1}{2}mv^2 - K_C \frac{e^2}{R} \quad (14)$$

Pero, de la ecuación del equilibrio de fuerzas (segunda ley de Newton) deducimos antes que

$$m\frac{v^2}{R} = K_C \frac{e^2}{R^2}$$

o bien, operando,

$$m \frac{v^2}{2} = \frac{K_C e^2}{2R}$$

Por lo tanto,

$$E_T = \frac{1}{2} m v^2 - K_C \frac{e^2}{R} = \frac{K_C e^2}{2R} - K_C \frac{e^2}{R} = -\frac{K_C e^2}{2R} \quad (15)$$

Insertando los valores de la cuantización de las órbitas deducidas anteriormente por Bohr, se tiene el espectro cuantizado del átomo de hidrógeno

$$E(n) = E_n = -\frac{m (K_C e^2)^2}{2 \hbar^2 n^2} = -\frac{1}{2} \frac{m c^2 \alpha^2}{n^2} = -\frac{2 \pi^2 m K_C^2 e^4}{h^2 n^2} = -\frac{Ry}{n^2} \quad (16)$$

Una relación poco comentada en los libros y artículos es la cuantización de la aceleración en el modelo de Bohr. Se deduce trivialmente de las ecuaciones de la cuantización para las velocidades y los radios. Considerando una órbita circular con MCU, la aceleración centrípeta de los electrones en el modelo de Bohr es:

$$a_n = \frac{v_n^2}{R_n} \quad (17)$$

(x,y,z,t) Insertando los valores de las velocidades y radios antes obtenidos, tenemos que:

$$a_n = \frac{\frac{\alpha^2 c^2}{n^2}}{\frac{1}{\alpha} \frac{\hbar}{m c} n^2} = \frac{\alpha^3 m c^3}{\hbar n^4} \quad (18)$$

es decir, que

$$a_n = \frac{K_C^3 e^6 m c^3}{\hbar^4 c^4 n^4} = \frac{K_C^3 e^6 m}{\hbar^4 c n^4} = \frac{\alpha^3 m c^3}{\hbar n^4} \quad (19)$$

Lo absolutamente maravilloso del modelo de Bohr es que también es válido para los llamados átomos hidrogenoides (un átomo hidrogenoide es un átomo con un solo electrón y un núcleo con Z protones, e.g., He^+ , Li^{2+} , ...) y para átomos exóticos (átomos muónicos, átomos tauónicos, muonio, tauonio, ...) con el debido cuidado (en los átomos exóticos hay que sustituir la masa del electrón por la masa reducida del sistema). En tal caso basta hacer una sustitución $e \rightarrow Ze$, $e^2 \rightarrow Ze^2$, y obtenemos las

expresiones para las energías, radios, velocidades y aceleraciones para las fórmulas de los átomos hidrogenoides:

$$E(n) = E_n = -\frac{m(K_C Z e^2)^2}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{1}{2} \frac{m c^2 Z^2 \alpha^2}{n^2} = -\frac{2\pi^2 m Z^2 K_C^2 e^4}{h^2 n^2} = -\frac{Z^2 R_y}{n^2} \quad (20)$$

$$R_n = \frac{1}{K_C m Z e^2} \hbar^2 n^2 = \frac{a_0 n^2}{Z} = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar}{Z m c} n^2 \quad (21)$$

$$v_n = \frac{Z K_C e^2}{n \hbar} = \frac{Z \alpha c}{n} \quad (22)$$

$$a_n = \frac{Z^3 \alpha^3 m c^3}{\hbar n^4} = \frac{Z^3 K_C^3 e^6 m c^3}{\hbar^4 c^4 n^4} = \frac{Z^3 K_C^3 e^6 m}{\hbar^4 c n^4} \quad (23)$$

Debemos recordar que el modelo de Bohr, si bien coincide para las líneas y separaciones espectrales, de estos átomos, no aporta información de la llamada estructura fina del átomo: no es un modelo relativista, no incluye los efectos de los desdoblamientos espectrales ante campos eléctricos o magnéticos ni incluye el efecto del espín del electrón (efecto relativista deducible de la ecuación de Dirac del electrón). No obstante, es un modelo útil para muchas aplicaciones prácticas porque la Mecánica Cuántica no relativista reproduce sus resultados.

6. Ondas de materia

Para un fotón, se tiene que su momento lineal es igual a

$$p_\gamma = \frac{E}{c} = \frac{hf}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

ya que $c = \lambda f$.

La hipótesis de las ondas de materia de L. de Broglie señala que toda partícula con momento lineal p debe tener una longitud de onda asociada dada por

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (24)$$

Para una partícula no relativista, tenemos que $p = mv$, luego

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (25)$$

Sin embargo, la dualidad de L.de Broglie vale incluso para el caso relativista, en el que la energía y el momento están ligados por las relaciones siguientes:

$$E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$$

y donde la energía total relativista, que incluye la energía en reposo, es igual a

$$E = Mc^2 = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

y el momento relativista para una partícula con masa se define como

$$p = Mv = m\gamma v = \frac{E v}{c^2} = \frac{m v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

En el caso relativista, la relación de De Broglie se escribe como sigue

$$\lambda_{dB} = \frac{h \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{m v} = \frac{h c}{\sqrt{E^2 - (m c^2)^2}} = \frac{h}{c \sqrt{M^2 - m^2}} = \frac{h}{m c \sqrt{\gamma^2 - 1}} = \frac{h}{m c \beta \gamma}$$

Esta expresión se puede expresar en función de la energía cinética relativista (diferencia de la energía total relativista menos la energía en reposo) y expresando el momento relativista en función de ésta. De la energía cinética relativista y el momento relativista obtenemos

$$T = E_c(rel) = Mc^2 - mc^2 = mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right)$$

$$p^2 = \frac{m^2 v^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

$$1 - \frac{v^2}{c^2} = \frac{m c^2}{(T + m c^2)^2}$$

Despejando, tenemos que

$$v^2 = c^2 - \frac{mc^2}{(T + mc^2)^2}$$

$$p^2 = \frac{m^2 \left(c^2 - c^2 \frac{(mc^2)^2}{(T + mc^2)^2} \right)}{(mc^2)^2}$$

$$p^2 = \frac{T^2}{c^2} + 2Tm$$

de donde finalmente

$$p = \sqrt{2mT \left(1 + \frac{T}{2mc^2} \right)} = \sqrt{2mT + \frac{T^2}{c^2}}$$

Se observa un segundo término relativista que da correcciones al momento cuando la velocidad es grande en comparación a la de la luz, equivalentemente, cuando la energía cinética relativista es comparable a su energía en reposo $T \sim 2mc^2 \sim mc^2 = E_0$. De esta forma tenemos que

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{mc \sqrt{\gamma^2 - 1}} = \frac{h}{mc\beta\gamma} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mT \left(1 + \frac{T}{2mc^2} \right)}}$$

Una partícula se dice que es relativista si se mueve a velocidades cercanas a la luz (las contribuciones son no despreciables a partir de velocidades con $\beta = v/c > 0.01$, o bien cuando su energía relativista es comparable a su momento relativista, o bien su energía cinética relativista es del orden o mayor que su energía en reposo (más precisamente el doble de su energía en reposo), la partícula se dice que es relativista (o ultra-relativista). Las partículas sin masa se mueven a la velocidad de la luz y entonces para ellas $v = c$ y $E = pc$. En general, sin embargo, para cualquier masa y velocidad en relatividad especial, se tiene la relación:

$$\frac{p}{E} = \frac{v}{c^2}$$

Hay que tener cuidado en aplicar la relación de L. de Broglie en el caso relativista. Una partícula se dice que es ultra-relativista cuando tiene muy poca masa y su energía es esencialmente proporcional al momento.

De todas las partículas elementales conocidas, sólo el neutrino es ultra-relativista “en todo caso”. En el resto de partículas de materia, sólo en ciertos casos particulares serán ultra-relativistas (cuando $pc \gg mc^2$). Un caso particular de aplicación de la relación de L. De Broglie se presenta cuando una partícula cargada (no relativista) es acelerada por acción de una diferencia de potencial ΔV . En este caso será:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = q\Delta V$$

Luego, despejando

$$v = \sqrt{2q\Delta V/m}$$

Entonces

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{m\sqrt{2q\Delta V/m}} = \frac{h}{\sqrt{2mq\Delta V}}$$

Esta idea de la dualidad onda-corpúsculo se vió confirmada por la difracción electrones en un cristal experimentalmente, en el experimento de Davidson y Germer. Además, la dualidad permite comprender el origen de la cuantización de Bohr para el átomo de hidrógeno. Para una onda en una órbita circular, la condición de estacionaridad de la onda se traduce en el principio de interferencia constructiva de las ondas de materia que postulaba de Broglie. Una interferencia es constructiva si la longitud de las ondas se encaja en múltiplos enteros de longitud de onda, es decir,

$$x_c = 2\pi r = n\lambda, \quad n = 1, 2, \dots, \infty$$

Dividiendo

$$r = \frac{n\lambda}{2\pi}$$

Aplicando la condición de Louis de Broglie a dicha ecuación, tenemos que si $\lambda = h/p$, entonces

$$r = \frac{nh}{2\pi p}$$

de donde

$$p = \frac{nh}{2\pi r}$$

o bien

$$p = \frac{nh}{2\pi r} = \frac{n\hbar}{r}$$

Es decir, se tiene que

$$pr = L = \text{momento angular} = n\hbar \longleftrightarrow mv(2\pi r) = nh$$

que es la hipótesis de cuantización del momento angular de Bohr.

7. Ondas y Mecánica Cuántica

7.1. Ondas

Hay unos parámetros característicos de las ondas:

- Velocidad de propagación de la onda. Es la velocidad con la que la onda, o perturbación en el medio, se mueve y propaga. Matemáticamente

$$v = \lambda f$$

Para la luz $v_{luz} = c = \lambda f$.

- Longitud de onda (λ). Es la distancia entre dos máximos o dos mínimos sucesivos de una onda. Se suele expresar en metros, centímetros, nanómetros o incluso Å, angstroms ($1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$).
- Una oscilación o revolución es una vibración que da lugar a exactamente una longitud de onda ("una vuelta").
- El número de ondas ($k = \bar{\nu}$) es el número de oscilaciones en cada unidad de longitud, también llamado número de ondas espectroscópico.

$$k = \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c}$$

En ocasiones, también se usa el número de oscilaciones en cada unidad de longitud dividido por 2π , matemáticamente $k = k_c$ (vueltas en una circunferencia), es decir, número de oscilaciones en cada unidad de distancia medidas en una circunferencia, por lo que se denomina también número de onda angular o circular. En este caso, se tiene que

$$k = k_c = \frac{2\pi}{\lambda}$$

En Química, y en este curso, solamente usaremos el número de onda espectroscópico.

- Frecuencia (f o también ν). Es el número de oscilaciones que pasan por cada punto de oscilación de la onda en cada unidad de tiempo. Matemáticamente

$$f = \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi}$$

- El período T es el tiempo que tarda la onda en recorrer toda su longitud de onda. Matemáticamente, se tiene que

$$T = \frac{1}{f} = \frac{2\pi}{\omega}$$

Es notable que el número de onda espectroscópico guarda la misma relación con la longitud de onda que la frecuencia y el período, mientras que el número de ondas angular guarda la misma relación la longitud de onda que el período y la pulsación angular ω .

El espectro electromagnético es un continuo formado por el conjunto de las radiaciones electromagnéticas. No sólo lo forman las ondas percibidas por nuestros sentidos, sino otras muchas radiaciones: ondas de radio, microondas, infrarrojas, ultravioletas, rayos X, rayos gamma, rayos cósmicos, . . . Se piensa que el límite para la longitud de onda más pequeña es la llamada longitud de Planck

$$L_p = \sqrt{\frac{G_N \hbar}{c^3}} \approx 1.2 \cdot 10^{-35} m$$

Las radiaciones se suelen clasificar también según su poder ionizante en ionizantes y no ionizantes, además de la radiación visible antes mencionada y que percibimos con nuestros sentidos. La radiación ionizante comprende desde el ultravioleta hasta los rayos cósmicos y puede inducir cambios moleculares en los organismos (en Biología, esto desencadena mutaciones) debido a la cantidad de energía que almacena la radiación de “alta” frecuencia.

7.2. Mecánica Cuántica

El modelo de Bohr no pudo extenderse a modelos de átomos más complicados. Incluso peor, el avance y perfeccionamiento de la espectroscopía demostró que la fórmula de Balmer era incompleta y no explicaba los detalles de la estructura fina del átomo de hidrógeno. Incluso pese al hecho de que Sommerfeld extendió el modelo de Bohr para incluir los efectos de la relatividad especial y del tamaño finito del núcleo, era evidente para los físicos y químicos de la época que se requería una nueva Mecánica para explicar los detalles de la estructura de átomos y moléculas.

Inicialmente, para incluir los efectos de las órbitas elípticas, se introdujo un nuevo número cuántico, que además permitía entender ciertos detalles

del átomo de hidrógeno. Este número cuántico secundario se denomina también azimutal, e indica los subniveles en cada "línea". Puede tomar valores desde 0 hasta $n-1$, donde n es el número cuántico principal, que indica la energía, mientras que el secundario da, de algún modo, la forma de la órbita (del "orbital" en Física Cuántica).

El número cuántico de subniveles es igual al número de niveles. Los niveles de energía se indican con letras mayúsculas por los químicos (K,L,M,N corresponden a $n=1, n=2, n=3, n=4$). Los subniveles, denotados desde $l=0$ hasta $n-1$, se denotan por letras minúsculas (s,p,d,f para los valores $l=0, l=1, l=2, l=3$). s viene del inglés "sharp", p de "principal", d es por "diffuse" y f por "fundamental".

Por otra parte, el desdoblamiento de los niveles de energía en el espectro de átomos sometidos a campos magnéticos (efecto Zeeman) llevó a introducir una subestructura en los subniveles de energía y un nuevo número cuántico, el terciario o magnético (m), y que suponía que diferentes energías eran posibles según la orientación de la órbita (u orbital) en un campo magnético. Algo similar ocurría en presencia de campos eléctricos. El número cuántico magnético m puede variar desde $-l$ a $+l$, pasando por el 0. Finalmente, el experimento de Stern y Gerlach, llevó a la introducción de un número cuántico adicional asociado al momento angular intrínseco del electrón. Se denominó número cuántico de espín s y puede tomar valores de $-1/2$ ó $+1/2$ en unidades de \hbar , así como producir dos nuevos subestados energéticos asociados a los mismos.

Debido a la hipótesis de L.de Broglie, y a la teoría cuántica de Planck, exitosamente aplicada por Einstein y Bohr, Schrödinger se vio forzado a introducir una ecuación de ondas (no relativista) para la materia. Esta ecuación, hoy día llamada ecuación de Schrödinger, captura la dinámica ondulatoria de las partículas, y para los estados estacionarios independientes del tiempo puede escribirse como sigue

$$\boxed{H\Psi = E\Psi} \quad (26)$$

y donde H es un operador cuántico que codifica la dinámica, llamado operador hamiltoniano, E la energía (que puede ser que sea tanto discreta como continua) y $\Psi = \Psi(x, t)$ es una función de onda que está asociada a las ondas de materia de la partícula. La solución de esta ecuación y de la versión relativista, llamada ecuación de Dirac, demuestra que sólo ciertos valores de la energía son posibles para los electrones en un átomo.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es una ecuación en derivadas parciales:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi(x, y, z) + V(x, y, z)\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)} \quad (27)$$

La versión de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es la siguiente ($i = \sqrt{-1}$)

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi(x, y, z, t) + V(x, y, z, t)\Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z, t)} \quad (28)$$

La ecuación de Schrödinger, y la ecuación de Dirac, sólo pueden resolverse para ciertos valores de los números cuánticos. La ecuación de Dirac se escribe para un electrón libre como sigue

$$i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu\Psi - mc\Psi = 0$$

mientras que para un potencial en un átomo o sistema adquiere la forma

$$i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu\Psi - mc\Psi - e\gamma^\mu A_\mu\Psi = 0$$

y donde $i = \sqrt{-1}$. El hecho matemático de que aparezcan números imaginarios y más generalmente números complejos en las ecuaciones anteriores supuso un problema para la interpretación del significado de la función de onda $\Psi(x, t)$, que es generalmente ¡Un número complejo! Finalmente, a finales de los años 20 del siglo XX, la interpretación de Copenhague (Copenhague), introducida por Max Born, descarta interpretar Ψ cuánticamente pero sí introduce la regla siguiente (que fue denostada por Einstein o el propio Erwin Schrödinger): $\Psi(x, t)$ es una amplitud de probabilidad que no tiene significado físico, pero el módulo al cuadrado de dicha cantidad sí posee significado. La regla de Born postula que $\rho = \Psi^*\Psi = |\Psi(x, t)|^2$ es una densidad de probabilidad que indica la probabilidad de encontrar a la partícula en una posición y tiempo en el espacio.

La ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial lineal, por lo que en general si tenemos dos soluciones de la ecuación, la suma es también una solución. Esto conduce a determinadas paradojas cuando se considera que la función de onda es algo "real" para objetos macroscópicos, siendo la más conocida la elaborada por el propio Schrödinger y hoy llamada la

“paradoja del gato de Schrödinger”. Si Ψ_1 y Ψ_2 son soluciones posibles de la ecuación de Schrödinger, entonces

$$\Psi(x, t) = c_1\Psi_1(x, t) + c_2\Psi_2(x, t)$$

es también una solución. Para el problema de la paradoja del gato, se supone que las funciones Ψ_1 y Ψ_2 corresponden a los estados del gato vivo o muerto cuando se acciona un dispositivo mortal accionado por una desintegración aleatoria en una caja cerrada que impide que observemos el estado del gato sin abrirla. Existen distintas interpretaciones sobre el significado real de este experimento mental (nunca se ha realizado).

Debido a que una partícula microscópica no está tiene propiedades ondulatorias, esto llevo a enunciarse el llamado principio de indeterminación o incertidumbre (Werner Heisenberg, 1927).

7.3. Principio de incertidumbre

Heisenberg postuló la idea siguiente: no se puede conocer simultáneamente (a la vez) posición y momento lineal de una partícula (o posición y velocidad de la misma), de forma que sus incertidumbres están ligadas por la siguiente relación

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (29)$$

Existen otras relaciones de indeterminación o incertidumbre, de hecho, cualquier par de magnitudes conjugadas, con dimensión de “acción” o las mismas que la constante de Planck, deben satisfacer unas relaciones análogas. Por ejemplo, para la energía y el tiempo se tiene que

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (30)$$

7.4. Orbitales y números cuánticos

La dualidad onda-partícula, el principio de incertidumbre de Heisenberg y sus soluciones conllevan abandonar la descripción denominada clásica de órbita y sustituirla por la noción de orbital. Un orbital es la región del espacio donde es más probable encontrar una partícula (como un electrón en un átomo o una molécula con cierta interacción). El electrón en un átomo debe visualizarse no como una “bolita” o una onda, sino como una especie de “nube difusa” de carga distribuida alrededor del núcleo

atómico. Los orbitales vienen caracterizados por los números cuánticos antes mencionados:

- Número cuántico principal. Da la energía del orbital. Valores posibles $n = 1, 2, \dots, \infty$.
- Número cuántico secundario o azimutal. Da la forma del orbital. Valores posibles $l = 0, 1, \dots, n - 1$.
- Número cuántico terciario o magnético. Da la orientación del orbital en el espacio (en presencia de un campo eléctrico o magnético). Toma valores en el intervalo $[-l, +l]$, incluyendo el 0.
- Número cuántico de espín. Toma valores de $+1/2$ o $-1/2$ en unidades de \hbar . Mide el momento angular intrínseco del electrón.

Los orbitales de tipo s son “esféricos”, mientras que los orbitales de tipo “p” tienen 3 orientaciones espaciales y forma alabeada. Los orbitales de tipo d tienen formas más complicadas, que incluyen “múltiples pétalos” y anillos.

Además, para los electrones (y generalmente para fermiones o partículas con espín semientero) se cumple el denominado principio de exclusión de Pauli: no pueden existir en un “átomo” o “molécula” dos entidades como electrones (o fermiones) con los 4 (o todos) los números cuánticos iguales. En los electrones en orbitales de átomos, sólo dos electrones puede haber en cada orbital, con espines opuestos. Además, en los orbitales por nivel, pues, habrá como máximo $2n^2$ electrones, y por cada subnivel l , $2(2l + 1)$ electrones. Así, para uno de tipo s hay 2 electrones, para los p hay 6 electrones (distribuidos en 3 orbitales), para los d hay 10 electrones (en 5 orbitales), para los f hay 14 (en 7 orbitales) y para los g habría 18 (en 7 orbitales) o los h hay 22 electrones (en 9 orbitales). El límite de orbitales para un átomo y un número atómico determinado está claro, pero se desconoce si existe un número máximo de electrones (equivalentemente un número máximo de protones Z) que produzca estados o átomos estables “superpesados”. Es el problema del límite de la Tabla Periódica moderna que está aún por resolverse en Química teórica. A día de hoy, se han producido en mayor o menor cantidad todos los elementos del período 7 del sistema periódico, y se ha intentado (sin éxito aún) producir elementos del período 8. Este problema es interesante, porque para dicho período o los siguientes (hipotéticos), se sabe que las correcciones relativistas cobran especial importancia. La llamada hipótesis de la isla de estabilidad de

Seaborg señala que, a priori, uno esperaría elementos superpesados en el período 8 ó 9 que fueran suficientemente estables para ser sintetizados. El sistema periódico extendido al período 8 ó 9 es uno de los problemas más fascinantes también desde el punto de vista experimental y computacional.

8. Tabla Periódica y propiedades periódicas

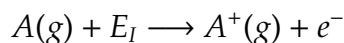
Desde que Mendeleiev y Meyer formularan las primeras tablas periódicas modernas predictivas, se sabía (desde el s.XIX) que las propiedades de los elementos químicos (y sus correspondientes átomos) no eran arbitrarias, sino que variaban de forma periódica con la masa atómica (y entonces según el número atómico). La tabla periódica moderna se debe a Moseley y está organizada en 18 grupos o columnas y 7 períodos o filas (posiblemente existen más períodos pero aún no se ha demostrado la existencia de átomos estables en dicha zona mediante su producción directa). En cada grupo, los elementos poseen propiedades similares químicas. En cada período, cada elemento posterior se construye del anterior agregando un electrón, equivalentemente un protón por la neutralidad eléctrica de los átomos, para formar el siguiente elemento. Además, hay dos series denominadas de transición y otra de transición interna entre los elementos de los grupos 2 y 13. Los grupos 1,2,13,14,15,16,17,y 18 se llaman elementos representativos. Los elementos de transición ocupan el espacio entre el grupo 2 y el 13, y aparecen a partir del cuarto período (no antes). Los elementos de transición interna aparecen en los períodos 6 y 7. Los elementos de transición interna se organizan en dos subseries llamadas lantánidos y actínidos.

Las configuraciones electrónicas de los elementos representativos son muy estables y siguen los principios generales de la regla de Aufbau (diagrama de Möller). Los elementos de transición presentan en ocasiones irregularidades en sus configuraciones electrónicas, y también los de transición interna.

Las propiedades periódicas más importantes son las siguientes:

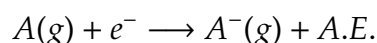
- **Energía de ionización (E_I)**. También llamado potencial de ionización, es la energía mínima para arrancar un electrón de un átomo gaseoso en su estado fundamental y gaseoso, transformándolo en un ión positivo o catión. Se expresa siempre generalmente referida a un

mol de átomos:



En un grupo, la energía de ionización disminuye hacia abajo, mientras que en un período, aumentan si nos desplazamos hacia la derecha en la Tabla Periódica.

- Afinidad electrónica o electroafinidad (A.E.). Es la energía liberada cuando un átomo en su estado fundamental y en estado gaseoso absorbe un electrón para formar un anión o ión negativo. Se refiere también siempre a un mol de átomos:



La afinidad electrónica disminuye al bajar en un grupo, mientras que aumenta al ir avanzando en un grupo.

- **Electronegatividad.** Es la tendencia de un átomo o elemento para atraer hacia sí un par de electrones compartido con otro elemento o átomo. Es una propiedad relativa al par de elementos que consideremos, esto es, de los átomos enlazados químicamente entre sí. Sin embargo, de forma cualitativa, también varía en la Tabla Periódica según una regla bien definida: la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha en un período, mientras que disminuye al bajar en un grupo. Existen varias escalas de electronegatividad, siendo una de las más comunes y usadas la llamada escala de Pauling, que relaciona la electronegatividad con la energía de enlace. En esta escala, el elemento más electronegativo es el flúor (con valor 4.0), mientras que el cesio es el menos electronegativo (0.7). Los elementos restantes tienen valores intermedios de éstos. En esta escala, se consideran elementos metálicos a todos los que tienen electronegatividades entre 0.7 y 2. El hidrógeno tiene electronegatividad 2.1, por lo que de forma muy aproximada, aquellos elementos con electronegatividades inferiores son metales, y los que la superan son no metales. Serían semimetales aquellos que tienen una electronegatividad similar a la del hidrógeno (se sitúan en la escalera del sistema periódico, a la derecha). Hoy día se prefiere y usa el término metaloide para los elementos que tienen propiedades intermedias entre metal y no metal: boro, silicio, germanio, arsénico, antimonio y telurio. En algunos casos, también se consideran metaloides al carbono, aluminio, selenio, polonio, y astato.

- **Radio atómico.** Es la mitad de la distancia entre dos átomos del mismo elemento químico enlazados. En un período, aumenta hacia la izquierda. En un grupo, aumenta hacia abajo.
- **Carácter metálico.** El carácter metálico aumenta hacia la izquierda en un periodo, y hacia abajo en un grupo.

9. ¿Qué hay que saberse?

- Concepto de cuerpo negro, ley de Stefan-Boltzmann y ley de Wien. Explicación de Planck de la curva del cuerpo negro con la hipótesis cuántica.
- Efecto fotoeléctrico: explicación de Einstein, ecuación de Einstein, potencial de frenado.
- Modelo de Bohr: postulados y consecuencias para el átomo de hidrógeno. Fórmula de Balmer.
- Propiedades del fotón, dualidad onda-partícula, longitud de De Broglie para ondas de materia, principio de incertidumbre de Heisenberg.
- Ecuación de Schrödinger. Principio de superposición. Números cuánticos: origen y significado en términos cuánticos.
- Plantear y resolver problemas sencillos con las ideas básicas de las hipótesis cuántica y la relatividad especial. Entender la evolución científica que supuso comprender los principios cuánticos.
- Conocer y contrastar la “Física Clásica” frente a la teoría cuántica.
- Tabla Periódica: construcción de configuraciones y orbitales. Principio de Aufbau. Principio de exclusión de Pauli. Escala de Pauling de electronegatividad. Principales propiedades periódicas y su variación cualitativa en el sistema periódico. Noción de orbital atómico y grupo representativo. Significado de las series de transición y la serie de transición interna.

10. Formulario

- Ley de Planck $E = hf = \hbar\omega$

- Ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico:

$$hf = hf_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

- Trabajo de extracción:

$$W_{ext} = hf_0$$

- Potencial de frenado:

$$V_f = \frac{E_c(max)}{e} = \frac{h(f - f_0)}{e}$$

- Momento lineal y energía del fotón: $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{E}{c} = \frac{hf}{c}$

- Dualidad onda-partícula:

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

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

- Principio de incertidumbre de Heisenberg:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

- Principio de incertidumbre de Heisenberg(II):

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

- Principio de incertidumbre de Heisenberg general:

$$\Delta \hat{A} \Delta \hat{B} \geq \frac{\hbar}{2}$$

Para el modelo de Bohr, es importante recordar las siguientes ecuaciones básicas

- Cuantización del momento angular:

$$L = mvr = n\hbar, \quad n = 1, 2, \dots, \infty$$

- Hipótesis de Planck para las transiciones de un electrón de una órbita a otra:

$$\Delta E = hf$$

- Cuantización de las órbitas:

$$r_n = a_0 n^2$$

- Cuantización de las velocidades:

$$v_n = \frac{\alpha c}{n}$$

- Cuantización de la energía:

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2}$$

- Cuantización de la aceleración:

$$a_n = \frac{\alpha^3 mc^3}{\hbar n^4}$$

- Fórmula de Balmer para el modelo de Bohr:

$$\Delta E_{n_i, n_f} = E_f - E_i = -Ry \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = +Ry \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

y donde $Ry = 13.6eV = 2.18 \cdot 10^{-18} J$

- Fórmula de Balmer para el modelo de Bohr en términos del número de onda espectroscópico $k = 1/\lambda$:

$$\Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right)_{n_i, n_f} = \Delta (k)_{n_i, n_f} = -\frac{Ry}{hc} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = +\frac{Ry}{hc} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

Hemos usado que para fotones $E = hf = h\frac{c}{\lambda} = hck$, donde k es el número de onda, con lo que $k = \frac{E}{hc}$ y nos quedará

$$\Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right)_{n_i, n_f} = \Delta (k)_{n_i, n_f} = -\overline{Ry} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = +\overline{Ry} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

de forma que

$$\overline{Ry} = \frac{Ry}{hc} = \frac{\frac{m(Kce^2)^2}{2\hbar^2}}{hc} = 2\pi^2 \frac{(Kce^2)^2}{h^3c} = \frac{(Kce^2)^2}{4\pi\hbar^3c}$$

y donde numéricamente se tiene que

$$\overline{Ry} = 1.097 \cdot 10^7 m^{-1} = 1.097 \cdot 10^5 cm^{-1}$$

- Ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi$$

Hydrogen Spectrum

$E_n = -13.605 \text{ eV}/n^2$ Bohr energy levels

$\Delta E_{n' \rightarrow n} = 13.605 \text{ eV} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right]$

E_n $\frac{1}{\lambda_{n' \rightarrow n}} = \frac{1}{911.76 \text{ \AA}} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right]$ Balmer formula

