

## TEMA 1: ESTRUCTURA ATÓMICA Y CLASIFICACIÓN PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

1	Teorías atómicas. ....	29
2	Teoría atómica de Thomson.....	29
2.1	Tubo de rayos catódicos. Descubrimiento del electrón.....	29
2.2	Modelo atómico de Thomson (1904).....	30
2.3	Explicaciones de los hechos experimentales. ....	30
3	Modelo atómico de Rutherford .....	31
3.1	Radiactividad.....	31
3.2	Experimento de Rutherford. ....	31
3.3	Modelo atómico de Rutherford .....	31
4	Números que identifican a los átomos .....	32
5	Modelo de Bohr (1911) .....	33
5.1	La física de comienzos del siglo XX. Claves para entender el modelo de Bohr.....	33
5.2	Espectros atómicos de emisión y absorción. ....	37
5.3	El modelo atómico de Bohr. Postulados. ....	40
5.4	Refinamientos del modelo atómico de Bohr: Modelo de Sommerfeld (1916).....	43
6	Modelo de la mecánica cuántica (1927). ....	45
6.1	Antecedentes de la mecánica cuántica.....	45
6.2	Modelo mecano-cuántico del átomo.....	47
6.3	Orbitales atómicos. ....	48
6.4	Estructura electrónica de los átomos.....	51
7	Sistema periódico de los elementos .....	53
7.1	Historia: .....	53
7.2	Sistema periódico actual .....	55
8	Variación periódica de las propiedades de los elementos.....	57
8.1	Apantallamiento electrónico:.....	57
8.2	Radio atómico: .....	58
8.3	Energía de ionización (E.I.): .....	59
8.4	Afinidad electrónica (A.E.).....	60
8.5	Electronegatividad (E.N.).....	61
9	EJERCICIOS PARA CLASE .....	62

## 1 Teorías atómicas.

**¿Qué es una teoría física o un modelo?** Es un conjunto de ideas alrededor de un fenómeno físico que debe permitirnos explicar los hechos experimentales conocidos sobre ese fenómeno físico. **Son las explicaciones que damos a los hechos experimentales.** Los hechos son irrefutables, mientras que las explicaciones, los modelos, han ido cambiando según se conocían nuevos hechos que los modelos vigentes no podrían explicar. Por eso en este tema veremos tantos modelos atómicos, siguiendo la estructura

HECHOS CONOCIDOS	MODELO QUE LOS EXPLICA	Novedad que aporta
Tubo de rayos catódicos, descubrimiento del electrón	<b>THOMSON</b>	Átomo con partes ( $e^-$ /resto positivo)
Experimento de Rutherford, descubrimiento del núcleo atómico.	<b>RUTHERFORD</b>	El núcleo atómico.
Teoría cuántica de Planck Espectros atómicos	<b>BOHR</b>	Órbitas circulares cuantizadas.
Teoría cuántica Dualidad onda-partícula Principio de incertidumbre	<b>MECÁNICA CUÁNTICA</b>	Orbitales, descripción probabilística.

**HECHOS CONOCIDOS->MODELO->EXPLICACION DE LOS HECHOS CONOCIDOS.** Cuando se descubren nuevos hechos que el modelo vigente no es capaz de explicar, se construye otro (normalmente no de modo rupturista, sino como un refinamiento del anterior).

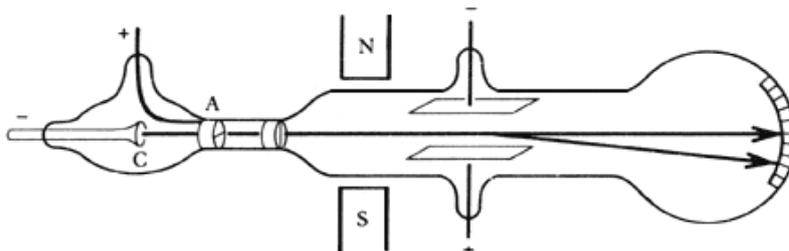
Vamos a estudiar los 2 modelos previos a los dos más modernos, el de Bohr y el actual de la mecánica cuántica, que estudiaremos con mayor profundidad, insistiendo en esas 3 fases.

Debemos situarnos a finales del s. XIX. Dalton, a principios de ese siglo, había establecido, en base a las leyes ponderales (ley de la conservación de la masa de Lavoisier, ley de las proporciones definidas de Proust y la de las proporciones múltiples del propio Dalton) la existencia de los átomos, suponiendo que todos los átomos de un elemento eran idénticos en masa y propiedades y que se unían entre sí para formar compuestos, formados por moléculas idénticas con igual nº de átomos de cada clase (la fórmula del compuesto). Pero para Dalton los átomos eran indivisibles e indestructibles y de hecho el término átomo proviene del griego "**átomon**", unión de dos vocablos: el prefijo "a", que significa "sin", y "tomon", que significa "división" ("indivisible", algo que no se puede dividir) y fue el nombre que se dice les dio Demócrito, discípulo de Leucipo, a las partículas que él concebía como las de menor tamaño posible. Pero en ese XIX siglo empezaron a pasar cosas....

## 2 Teoría atómica de Thomson.

### 2.1 Tubo de rayos catódicos. Descubrimiento del electrón.

**Un tubo de rayos catódicos** o tubo de Crookes (1895) es un recipiente de vidrio que contiene **un gas a baja presión** ( $\approx 10^{-3}$  mm Hg, casi vacío, con muy pocas moléculas de gas) que es sometido a una corriente eléctrica de alto voltaje (entre 20000 y 100000 V). Del polo negativo, llamado cátodo (C en el dibujo), sale un rayo de luz verdosa que se dirige hacia el ánodo (A, positivo), al que atraviesan, en esa esquematización de un tubo de rayos complejo.



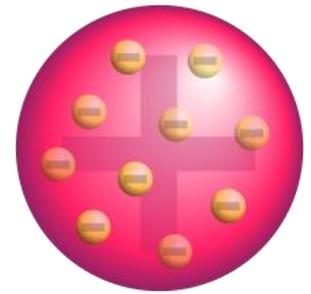
Son los **rayos catódicos** (Goldstein, 1876). Sus propiedades fueron estudiadas en 1897 por el físico inglés J.J. Thomson observando lo siguiente.

- Son capaces de mover un pequeño molinillo de mica colocado en su interior → Son un chorro de **partículas con masa**.
- Son desviados por campos eléctricos y magnéticos, tal y como le ocurriría a una partícula de carga negativa → Tienen **carga negativa**.
- Con un aparato similar al dibujo anterior (usando simultáneamente un campo eléctrico y magnético dispuestos de tal forma que el rayo catódico siguiera en línea recta), **Thomson** midió la relación  $q/m$  de esas partículas, observando que la misma no dependía del gas del interior del tubo. El valor obtenido fue de  $1,759 \cdot 10^{11}$  C/kg → **Forman parte de los átomos de todas las sustancias**.
- **Millikan** (1911), con su famoso experimento de las gotas de aceite<sup>1</sup>, midió su carga resultando ser, en valor absoluto,  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C (1 C = 1 Culombio, unidad de carga del S.I., definida como la carga que atraviesa un conductor por el que pasa 1 amperio en 1 s). Combinando su medida con la de Thomson, su masa resultó ser de  $9,1 \cdot 10^{-31}$  kg, unas 2000 veces menos que la masa del átomo más ligero, el de hidrógeno → **El electrón supone una pequeña parte de la masa del átomo**.

**G. J. Stoney** las bautizó como electrones, que son las partículas elementales de la electricidad

## 2.2 Modelo atómico de Thomson (1904)

Thomson pensó que si los electrones eran arrancados por la corriente eléctrica en los rayos catódicos era porque formaban parte de todos los átomos. Como los átomos en su conjunto eran neutros debía existir otra parte con **carga positiva y la mayoría de la masa del átomo**. Thomson imaginó el átomo como una **esfera** uniforme cargada positivamente en la que se encuentran incrustados los electrones en cantidad suficiente para que el conjunto sea eléctricamente neutro (modelo de pudding de pasas).



## 2.3 Explicaciones de los hechos experimentales.

Al introducir un gas a baja presión habrá pocos átomos de gas dentro del tubo. Cuando aplicamos una gran diferencia de potencial entre las placas, los electrones se sienten atraídos hasta el ánodo (+) y el resto positivo al cátodo (-), de tal forma que si el voltaje es elevado se separan ambas partes, electrones y resto positivo, dirigiéndose ambas en direcciones opuestas. Los electrones forman los rayos catódicos. Es importante que haya pocos átomos para que los electrones puedan llegar al cátodo sin chocarse con nada.

El modelo predice que los restos positivos se dirigirán hacia el cátodo. Esos restos positivos (cationes les llamamos ahora) fueron encontrados poco más tarde (Goldstein, 1886) y se denominaron **rayos canales**, pues se les obtenía usando un cátodo perforado. Estudiando con las mismas técnicas que Thomson estos rayos canales encontraron que:

- su carga es positiva e igual o múltiplo entero de la del electrón (+e, +2e, +3e...);
- la masa y la carga de las partículas que constituyen los rayos canales varía según la naturaleza del gas encerrado en el tubo y su masa coincide aproximadamente con la masa del átomo neutro (pues los electrones

<sup>1</sup> [https://es.wikipedia.org/wiki/Experimento\\_de\\_Millikan](https://es.wikipedia.org/wiki/Experimento_de_Millikan). Básicamente consistía en electrizar gotas de aceite y dejarlas caer dentro de un campo eléctrico medible E, de forma que al suspenderse la gota  $qE = mg$ . Así se podía calcular la carga eléctrica de cada gota q. Ésta resultó ser múltiplo de una cantidad siempre idéntica, que Millikan identificó como la carga del electrón.

perdidos son muy ligeros). El ion más ligero resultó ser el  $H^+$ , de masa 1830 veces mayor que la del electrón. Era el **protón**.

- Con el resto de los gases ocurría que la masa del ion era múltiplo de la del protón, lo cual llevo a pensar en esta como una **partícula fundamental constituyente de todos los átomos**. Posteriormente, cuando el conocimiento de los átomos fue más preciso, se pensó que si, como son neutros, tienen que tener igual nº de protones que de electrones, debía haber unos "protones sin carga", los **neutrones**, partícula predicha mucho antes de ser encontrada experimentalmente (**Chadwick**, 1932)

### 3 Modelo atómico de Rutherford

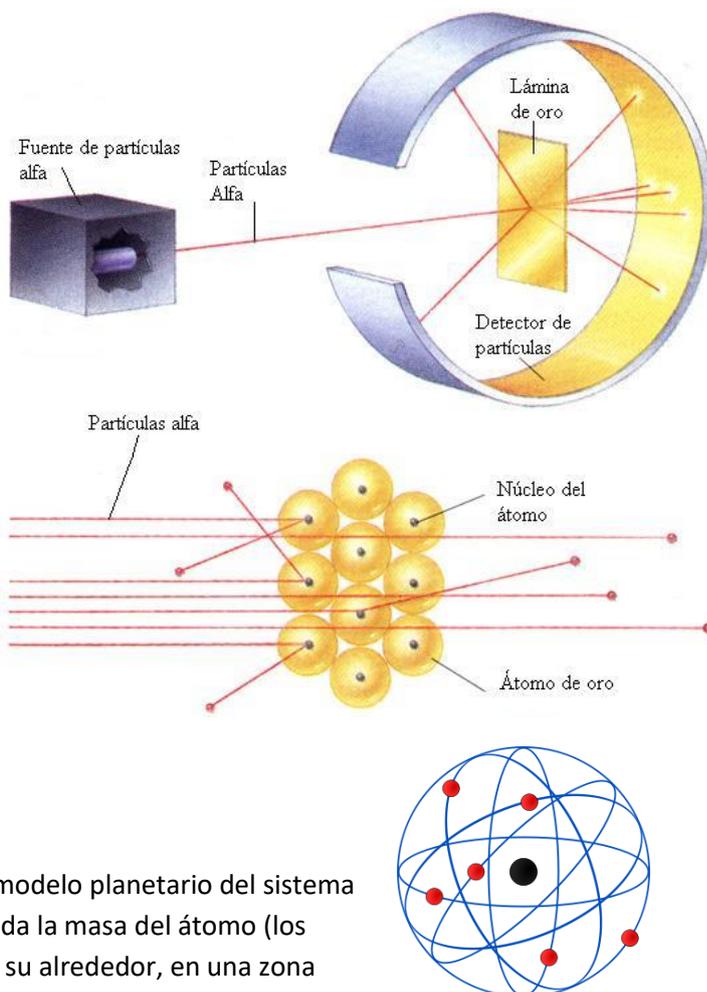
#### 3.1 Radiactividad.

La radiactividad natural fue descubierta por **Becquerel** en 1896 al observar que unas sales de uranio velaban unas placas fotográficas conservadas dentro de su envoltorio. El nombre se lo dio **Marie Curie** unos años más tarde, que fue la descubridora de 2 elementos muy radiactivos, el radio y el polonio. La explicación que damos a la radiactividad es que ciertas sustancias, denominadas radiactivas, tienen unos núcleos inestables (bien por su gran tamaño o por otros factores) que se escinden (**fisionan**) en trozos más pequeños, emitiendo en el proceso energía y una radiación compuesta de 3 radiaciones distintas. La que nos interesa ahora es la radiación  $\alpha$ , que está formada por 2 protones y 2 neutrones (sería un núcleo de He,  ${}^4_2He^{2+}$ ). A modo de ejemplo, el  ${}^{238}_{92}U$  se escinde dando lugar a una partícula  $\alpha$  y a un nuevo núcleo, con 2 protones y 2 neutrones menos que su predecesor. Será un núcleo de Th y escribiremos la reacción nuclear así:  ${}^{238}_{92}U \rightarrow {}^4_2He (\alpha) + {}^{234}_{90}Th$ . Estas partículas  $\alpha$  son las siguientes protagonistas.

#### 3.2 Experimento de Rutherford.

En 1911, **Hans Geiger y Ernest Marsden**, bajo la dirección de **Ernest Rutherford**, realizaron su famoso experimento. Bombardearon con partículas  $\alpha$  procedente de una fuente radiactiva (Radio encerrado en encerrado en un bloque de plomo con un pequeño orificio por el que salía un fino chorro de partículas  $\alpha$ ) una lámina finísima (de 3 o 4 átomos de espesor) de oro y observaron en una pantalla fosforescente (recubierta de ZnS) donde terminaban dichas partículas. Observaron que:

- La mayoría de las partículas atravesaban la lámina sin desviarse → Eso significaba que el átomo estaba prácticamente vacío.
- Aproximadamente 1 de cada 10000 partículas  $\alpha$  se desviaban mucho e incluso alguna rebotaba. Eso significaba que chocaba contra un cuerpo cargado positivamente, que las repele, y de gran masa, que las hace rebotar.



#### 3.3 Modelo atómico de Rutherford

Para explicar estos hechos propuso un modelo similar al modelo planetario del sistema solar. En el centro del átomo habría un **núcleo** con casi toda la masa del átomo (los neutrones y protones) y toda su carga positiva. Girando a su alrededor, en una zona

denominada **corteza**, a una distancia unas 10000 veces mayor que el propio radio del núcleo, estarían los electrones, atraídos por la fuerza eléctrica, girando en torno al núcleo. La mayoría del átomo estaría, por tanto, vacío.

El modelo atómico de Rutherford tenía un severo problema con el electromagnetismo clásico: Al ser el electrón una carga acelerada (aceleración normal) debería radiar una onda electromagnética, con su correspondiente energía, que iría perdiendo el electrón emisor a costa de su energía cinética, por lo que iría cayendo hacia el núcleo. Es un modelo inestable en sí mismo. Más información en: <https://goo.gl/mecZid>.

#### 4 Números que identifican a los átomos

- **Nº atómico (Z, del alemán *Zahl*, número)**: Introducido por Moseley en 1.913 para indicar el nº de cargas positivas de un átomo, es decir, el nº de protones. Todos los átomos de un elemento tienen igual Z, es decir, es lo que nos permite "**identificar**" a un átomo (no el nº de electrones, que puede variar en los iones, o el nº de neutrones que puede variar en los isótopos).
- **N, número de neutrones**: Puede variar de un átomo a otro de un mismo elemento por la existencia de los **isótopos**, átomos del mismo elemento (igual Z) pero con diferente masa (distinta N).
- **Numero másico (A, del alemán *Atomgewicht*, peso atómico, aunque no es exactamente lo mismo, ojo)** es el número de protones y neutrones que tiene un átomo.  $A=Z+N$



Notas importantes:

- La mayoría de los elementos presentan varios isótopos (sólo 21 elementos, como el Na o el Be tienen un único isótopo natural). El Hidrógeno tiene 3, con N=0 (protio), N=1 (deuterio) y N=2 (tritio). Se suelen representar con el nombre del elemento y separado por un guion el número másico: hidrógeno-1, hidrógeno-2 e hidrógeno-3. El carbono tiene 3, C-12, C-13 y C-14 (inestable).
- La masa atómica atribuida a cada elemento y necesaria para cálculos estequiométricos es una media de la masa de los isótopos de ese elemento, pero no una media aritmética simple, sino la media ponderada teniendo en cuenta la riqueza de cada isótopo en la naturaleza.

Ejemplo:

El cloro natural está constituido por dos isótopos:

—  ${}^{35}\text{Cl}$  de masa atómica  $34,968852\text{u}$  y porcentaje de abundancia 75,77%.

—  ${}^{37}\text{Cl}$  de masa atómica  $36,965903\text{u}$  y abundancia isotópica 24,23%.

Por lo que la masa atómica media ponderada de los isótopos del cloro  ${}^{35}\text{Cl}$  y  ${}^{37}\text{Cl}$ :

$$\frac{34,968852\text{u} \times 75,77 + 36,965903\text{u} \times 24,23}{100} = 35,452737\text{u}$$

- La masa de los isótopos es algo menor que la suma de las masas de sus protones y neutrones (y electrones, aunque esta sea casi despreciable), debido al llamado "defecto de masa" o energía de enlace, la masa perdida al formarse el átomo, que es más estable que los nucleones aislados:  $E=\Delta m \cdot c^2$  (Einstein)



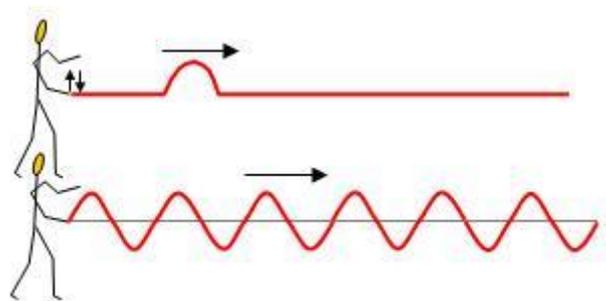
## 5 Modelo de Bohr (1911)

### 5.1 La física de comienzos del siglo XX. Claves para entender el modelo de Bohr.

Antes de estudiar el modelo atómico de Bohr con detalle, debemos aprender un poco de física para entenderlo. El conocimiento del átomo en esos comienzos de siglo vino de la mano de su interacción con la luz, que tradicionalmente se había considerado una onda. Estudiaremos las características básicas de una onda, especialmente de la luz. Llegaremos luego a 1900, año en el cual formuló Planck su famosa hipótesis cuántica sobre el carácter discreto, no continuo, "cuantizado", de la energía y terminaremos con la confirmación por parte de Einstein de la hipótesis de Planck para explicar el efecto fotoeléctrico, para lo que hubo de suponer que la luz estaba formada por una partículas llamada fotones cuya energía era un cuanto de energía. Comenzamos.

#### 5.1.1 Ondas. Radiación electromagnética. La luz.

El estudio de la estructura interna de los átomos se realiza habitualmente mediante el empleo de técnicas experimentales en las que ondas electromagnéticas interaccionan con ellos. En física, una onda consiste en la **propagación de una perturbación** de alguna propiedad que se produce en un punto (**foco**) y se propaga por el espacio, bien por un medio físico (**onda mecánica**), como por ejemplo la altura de una cuerda que hacemos oscilar y está fija por su otro extremo, o los cambios de presión (ondas de sonido), bien por el vacío, como **las ondas electromagnéticas**, que consiste en un campo eléctrico y campo magnético perpendiculares entre si propagándose por el espacio. Toda onda implica un **transporte de energía sin transporte de materia**.



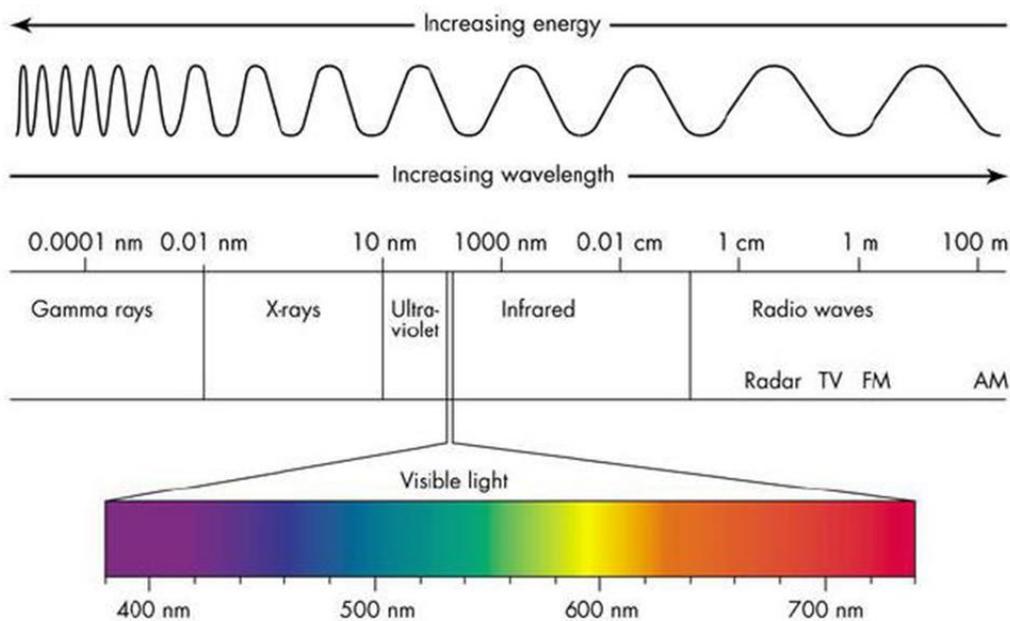
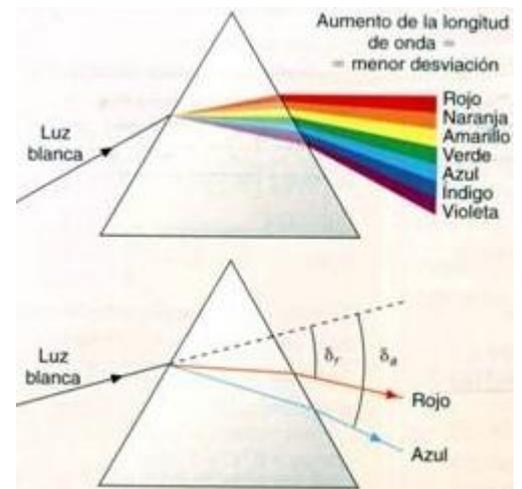
En todas las ondas, mecánicas o electromagnéticas, podemos encontrar los parámetros característicos que nos permiten describir las ondas:

- Una **oscilación** es una vibración que da lugar a una onda de longitud  $\lambda$ . La longitud de onda ( $\lambda$ ) es la distancia existente entre dos máximos o dos mínimos sucesivos de una onda. Se suele expresar en metros (m), centímetros (cm), nanómetros ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) o angstroms ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ). En **espectroscopia** se usa más que la longitud de onda su inverso, **el número de ondas ( $k$ )**, que es el número de ondas que contiene una unidad de longitud. Su unidad habitual es  $\text{m}^{-1}$ . En el estudio de las ondas en **física** es más habitual denominar número de ondas a las ondas que caben en  $2\pi$ , es decir, en física  $k=2\pi/\lambda$ , con las mismas unidades.
- Otra magnitud importante es el **período (T)**, que es el tiempo que tarda la oscilación en producir una onda completa, o dicho de otra forma, lo que tarda la onda en recorrer toda su longitud  $\lambda$ . Su unidad básica es el segundo, s. Relacionada con el período esta la **Frecuencia (f o  $\nu$ , la letra griega nu)**, que es el número de oscilaciones que pasan por cada punto en la unidad de tiempo (o el nº de ondas que se forman por segundo). Su unidad es  $\text{s}^{-1}$ , que también se denomina hertzio (**Hz**). La relación período-frecuencia es  **$T = 1/f$**  (si una onda tarda T en formarse, en 1 segundo se formarán  $1/T$ , o sea, f ondas/s).
- La **velocidad de propagación** de una onda es la velocidad con la que se propaga por el espacio. Si una onda tarda T segundos en formarse y en ese tiempo recorre  $\lambda$  m, su velocidad será  $v = \lambda/T = \lambda f$ . Las ondas que nosotros estudiaremos, **las electromagnéticas**, son capaces de viajar en el vacío (en el aire su velocidad es prácticamente la misma) a  $300000 \text{ km/s}$ , o sea,  $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ . A ese valor, la velocidad de la luz en el vacío, se le designa por  $c=3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ . Por tanto, para las ondas electromagnéticas en el aire  **$c=\lambda f$** .

Centrándonos en las ondas electromagnéticas las hay de una enorme variedad y se suelen clasificar por su frecuencia, que ya veremos nos informa de la energía que pueden transportar (y su peligrosidad, si ésta es muy alta). El **espectro electromagnético** es un continuo formado por el conjunto de las radiaciones electromagnéticas. No solo está formado por las ondas que percibimos sensorialmente (luminosas) sino por otras ondas llamadas microondas, infrarrojas, ultravioletas, rayos X, rayos gamma y rayos cósmicos. De menor a mayor frecuencia se clasifican en:

color	Rango de $\lambda$
violeta	380-450 nm
azul	450-495 nm
verde	495-570 nm
amarillo	570-590 nm
anaranjado	590-620 nm
rojo	620-750 nm

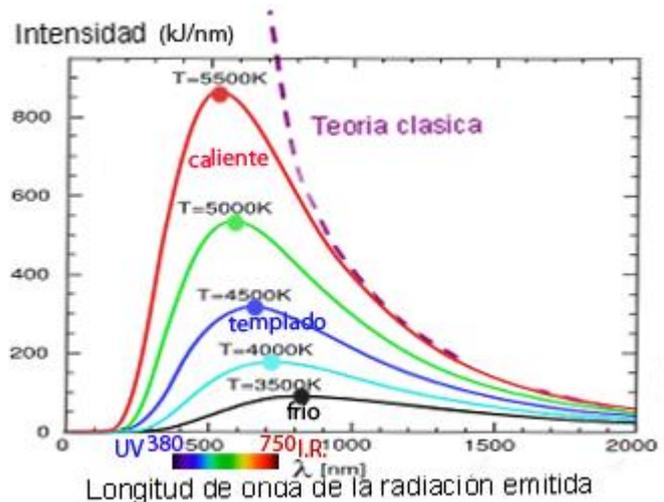
- Ondas de radio: de menor frecuencia (y por tanto mayor longitud de onda,  $\lambda$ , ya que como  $c=\lambda f$ ,  $\lambda=c/f$ ). Sus frecuencias van desde los khz (AM,  $\lambda \approx 100$  m) hasta los MHz (FM,  $\lambda \approx 1$  m), así como ondas de TV, de radar y el microondas.
- Luz visible: la luz blanca que vemos, cuya  $\lambda$  está entre 400 y 700 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Dicha luz puede descomponerse en colores al pasar por un prisma triangular. Cada color tiene asociado una frecuencia ( $f$ ), y por tanto, una longitud de onda  $\lambda$ , aunque tradicionalmente se distinguen 7 colores (los del arco iris), pero en realidad hay infinitos colores. Es interesante recordar que la de **menor frecuencia** (y por tanto de menor energía) es el **rojo** (y por debajo de esta, a menor  $f$ , no visible, está el **infrarrojo, IR**) y la de mayor frecuencia es la **violeta** (y de mayor aún el **ultravioleta, UV**, de la que debemos proteger la piel por su alta energía)
- A partir de aquí, las energías de las ondas electromagnéticas empiezan a ser peligrosas. Los rayos X y los gamma  $\gamma$ , procedentes de la desintegración radiactiva (recuerda  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ) son muy energéticos y la exposición del cuerpo humano a estos rayos muy dosificada.



### 5.1.2 Orígenes de la mecánica cuántica: Radiación del cuerpo negro. Hipótesis de Planck.

Estudiemos brevemente el fenómeno que revolucionó la física del siglo XX, el estudio del cuerpo negro. Un **cuerpo negro** es un objeto teórico o ideal que absorbe toda la luz y toda la energía radiante que incide sobre él. Al no reflejar nada de la radiación incidente su color sería negro, de ahí su nombre. Al ser un absorbedor perfecto también es un emisor perfecto, cuando lo calentamos. Al calentarlo emite radiación, toda la que produce. Por ello, a pesar de su nombre, el cuerpo negro caliente emite luz y constituye un sistema físico idealizado para el estudio de la emisión de radiación electromagnética. La luz emitida por un cuerpo negro se denomina **radiación de cuerpo negro**.

Es posible estudiar objetos en el laboratorio con comportamiento muy cercano al del cuerpo negro. Para ello se construye un horno recubierto de negro de carbono en su interior y al que se le practica un pequeño orificio. La cámara absorbe muy poca energía del exterior, ya que ésta solo puede incidir por el reducido agujero. Sin embargo, la cavidad caliente irradia energía como un cuerpo negro. La luz emitida depende de la temperatura del interior de la cavidad, produciendo el espectro de emisión de un cuerpo negro. La figura lateral ilustra la intensidad de la radiación del cuerpo negro en función de su longitud de onda para varias temperaturas de dicho cuerpo. Se observa en las curvas



un máximo de emisión que tiene mayor frecuencia (menor  $\lambda$ ) a mayor temperatura. Se intentó explicar mediante los argumentos de física clásica suponiendo que los **átomos de las paredes vibraban y al ser cargas aceleradas emitían ondas electromagnéticas**. Dicha teoría funcionaba razonablemente a bajas frecuencias (longitud de onda alta, la línea discontinua de la figura lateral), pero a altas, a partir del UV, la energía irradiada sería infinita si dicho modelo fuese correcto (a este fallo de la teoría se le denomina "**catástrofe del UV**" y es sólo una catástrofe teórica)

En 1901, y a fin de explicar estos fenómenos, **Max Planck** (1858-1947) sugiere que los átomos de las paredes del cuerpo negro se comportan como osciladores armónicos de frecuencia de oscilación ( $f$ ) dada pero, en contra de las leyes clásicas de la Física que suponían que cada átomo puede absorber o emitir energía radiante de forma continua, Planck afirma que cada átomo sólo pueden absorber o emitir energía en cantidades discretas, en "paquetes", cuyo valor es proporcional a su frecuencia de vibración.

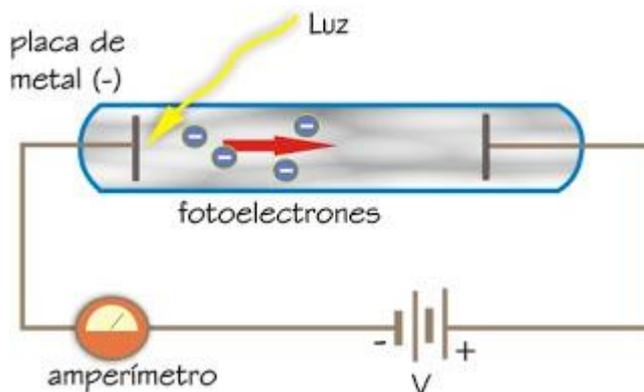
**Planck supone que la energía que emite o absorbe un átomo está formada por pequeños paquetes energéticos denominados cuantos o fotones. La energía de cada uno de los cuantos emitidos o absorbidos por un átomo viene dada por  $E=hf$**

Donde  $f$  es la frecuencia con la que oscila el átomo, y  $h$  una constante característica para todos los osciladores atómicos cuyo pequeñísimo valor es de  $6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s (denominada **constante de Planck** en honor suyo). Ya que la energía del átomo puede aumentar o disminuir solo en cantidades enteras  $hf$ , **eso significa que la energía de la radiación es discontinua y está cuantizada** en la forma  $E = n \cdot hf$ , donde  $n$  es un número entero y positivo. Estos cuantos o fotones de energía radiante son tan pequeños que en el mundo macroscópico la energía nos parece continua, de manera análoga a lo que ocurre con la materia; pero en realidad ambas son discontinuas.

### 5.1.3 Confirmación de la hipótesis de Planck. Efecto fotoeléctrico.

El **efecto fotoeléctrico** consiste en la capacidad que tienen algunos metales (especialmente los alcalinos) de emitir electrones al ser sometidos a la irradiación de luz (este efecto se usa hoy día para evitar que se cierren las puertas del ascensor cuando alguien pasa, por ejemplo). Fue estudiado experimentalmente por **Hertz**, que encontró varias leyes que lo describen. Las más importantes son:

- Para que se produzca dicho efecto, la f de la luz monocromática empleada debe ser superior a la f umbral ( $f_0$ ), típica de cada metal. Si la frecuencia es mayor, los electrones liberados llegan al ánodo positivo con una velocidad v, mayor cuanto mayor es la frecuencia
- Por muy intensa que sea la luz, si la frecuencia no es la adecuada, no se producirá efecto. La intensidad de la luz influye sólo en la intensidad de la corriente eléctrica que recorre el circuito y no en la velocidad de los electrones emitidos.



Estas leyes no encontraban explicación usando la teoría clásica, que afirmaba que la magnitud que está relacionada con la energía de una onda es su intensidad. El efecto fotoeléctrico debería ocurrir a partir de una cierta intensidad de luz y la frecuencia no debería influir en este proceso.

Utilizando la teoría de los cuantos de Planck, **Einstein** sugirió una explicación para este fenómeno: supuso que la luz tenía naturaleza corpuscular, es decir, que está formada por **fotones**, que son partículas cuya energía es un cuanto de energía,  $E_{\text{fotón}} = hf$ .<sup>2</sup> El efecto fotoeléctrico se produce porque un fotón, de energía hf, choca contra el electrón más externo, que se encuentra atraído por el núcleo atómico y al que hay que aplicarle una energía (que llamaremos trabajo de extracción,  $W_0$ , o energía de Ionización, E.I.) si queremos arrancarlo de la atracción nuclear. **Si la energía del fotón, hf, es superior al trabajo de extracción,  $W_0$  el electrón será arrancado y el fotón desaparecerá, comunicando el resto de su energía al electrón en forma de energía cinética.** O sea, si  $f > f_0$ :

$$hf = W_0 + \frac{1}{2}mv^2 \text{ (Ecuación de Einstein del efecto fotoeléctrico)}$$

Si el fotón tiene como frecuencia justo la umbral ( $f=f_0$ ) su energía será justo la necesaria para arrancar al electrón: toda su energía se gastará en arrancar el electrón, sin que sobre para energía cinética, y por tanto

$$hf_0 = W_0$$

Por lo que la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico nos quedaría:

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

<sup>2</sup> Por ejemplo, la energía de un fotón rojo, de  $f=4,9 \cdot 10^{14}$  Hz, por ejemplo, sería  $E=hf=6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 4,9 \cdot 10^{14}=3,25 \cdot 10^{-19}$  J. Su valor es muy pequeño y por eso en este tema es muy habitual usar una unidad más pequeña que el J, el denominado **electronvoltio** (eV), que equivale al valor de la carga del electrón ( $e=1,6 \cdot 10^{-19}$  C) en J, es decir,  $1 \text{ eV}=1,6 \cdot 10^{-19}$  J. El fotón, en esas unidades, tendría una energía de  $3,25 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 2,03 \text{ eV}$

¿Cómo explicamos las leyes experimentales anteriores?

- Si la frecuencia de la luz es superior a  $f_0$ , la energía de los fotones ( $hf$ ) será mayor de la necesaria ( $W_0 = hf_0$ ) para arrancarlos. La energía sobrante se irá a energía cinética del electrón, mayor cuanto mayor sea  $f$ .
- Si incrementamos la intensidad de la luz incidente solo aumentamos el número de fotones que llegan a la superficie del metal, no su energía, y así, tras chocar con los electrones del metal arrancarán más electrones, aumentando la corriente eléctrica, pero con la misma energía cinética. En resumen:

**luz: compuesta por partículas llamadas fotones, cuya energía es un cuanto:  $E = hf$ .**

Esa energía se invierte en arrancar el electrón (E.I. o  $W_{\text{extracción}}$ ) y el resto en  $E_{\text{cinética}} = \frac{1}{2}mv^2$

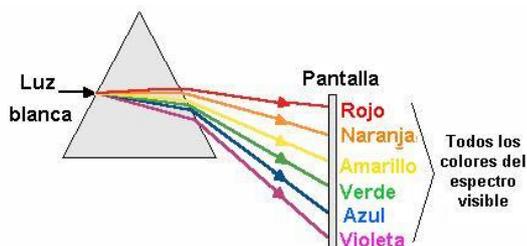
$$\text{Según sea } f \begin{cases} \text{si } f < f_0 \text{ entonces no hay efecto} \\ \text{si } f = f_0 \text{ la energía del fotón es la justa para arrancar el electron } hf_0 = W_0 \\ \text{Si } f > f_0 \text{ entonces } hf = W_0 + \frac{1}{2}mv^2 = hf_0 + \frac{1}{2}mv^2 \end{cases}$$



EJERCICIOS AL FINAL DEL TEMA (Apartado 9.2 de la página 63)

## 5.2 Espectros atómicos de emisión y absorción.

Fue Newton el primero en observar la descomposición de la luz blanca al pasar por un **prisma óptico** (objeto de vidrio de forma triangular). Este fenómeno, conocido como **dispersión refractiva** o **dispersión** (Un caso especial de la refracción, el cambio de dirección de propagación que sufre cualquier onda al cambiar de medio y que suele aparecer relacionado con la reflexión) se debe a la peculiaridad de la luz, que está formada por ondas de distintas longitudes de onda  $\lambda$  y que viajan todas a la misma velocidad en el vacío, todas a  $c \approx 3 \cdot 10^8$  m/s. Pero al cambiar de medio, al entrar en el video, cada color se mueve dentro de él a una velocidad distinta, con lo que cada uno sufre un ángulo de refracción distinto y eso es lo que da lugar a la separación de colores<sup>3</sup>. Newton dividió el espectro en siete colores llamados rojo, anaranjado, amarillo, verde, azul, añil y violeta.



Podemos estudiar la luz desprendida por una sustancia al ser calentada. Así, una barra de hierro calentada al "rojo" o al "blanco" incandescente, recién sacada de la fuente de calentamiento, emite un resplandor característico. Este resplandor es la parte del espectro visible para el ojo humano. El calor de esta misma barra representa otra parte de su espectro de emisión: la región infrarroja. Los espectros de emisión **de los sólidos calentados** tienen una característica común con el espectro solar: ambos son continuos; esto es, todas las longitudes de onda de la luz visible están representadas en estos espectros. Si hacemos pasar la luz emitida por un prisma obtendremos todos los colores.

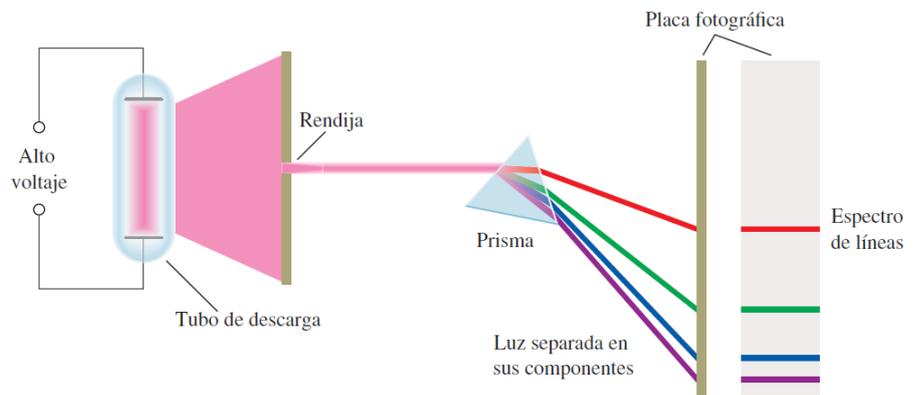
Pero la situación es muy distinta si aplicamos energía (en forma de descarga eléctrica, por ejemplo) a una muestra de átomos que estén en estado gaseoso (bien porque sea un gas, como el  $H_2$ , o porque se vaporice al aplicar la descarga, como el Hg en una ampolla cerrada y o el Fe entre 2 barras de carbono grafito entre las que salta una

<sup>3</sup> La explicación a la refracción de los colores tiene que ver con la ley de Snell, que afirma que:  $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$ , siendo  $n_1$  y  $n_2$  los índices de refracción de la luz en cada medio (el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío,  $c$ , y la velocidad de la luz en el medio,  $v$ .  $n = c/v$  y como  $v < c$ ,  $n \geq 1$ ) y  $\theta_1$  y  $\theta_2$  los ángulos que los rayos original y refractado forman con la normal a la superficie de separación, respectivamente. Cada color, cada  $\lambda$ , tiene su propio velocidad en el vidrio y por tanto su propio índice de refracción  $n$ .

chispa eléctrica). Esa muestra desprende un haz de luz de un determinado color, pero lo más interesante empieza al pasar esa luz por un prisma. Al dispersarse la luz NO aparecen todos los colores, sino sólo unos pocos, que formarán unas rayas de colores al ser proyectados sobre una película fotográfica. Es el espectro de emisión del elemento.

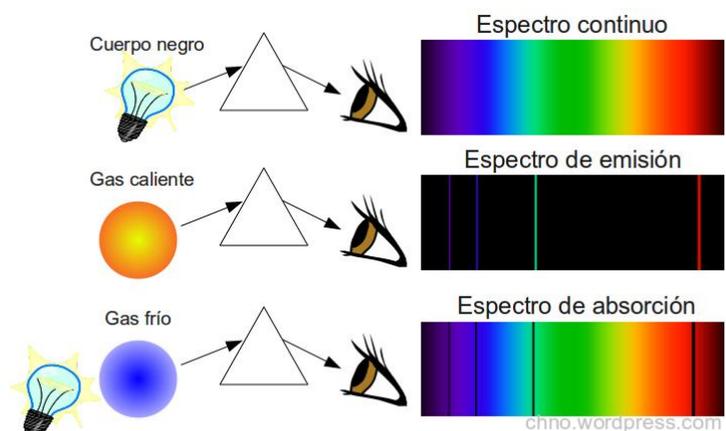
**Un espectro atómico de emisión consiste en hacer pasar por un prisma la luz proveniente de excitar una muestra de un elemento en estado gaseoso (por ejemplo, mediante una descarga eléctrica). Esa luz estará formada por un patrón de rayas, característico de cada elemento.**

Cada elemento tiene un espectro de emisión único (es como el DNI de un elemento). Las líneas características de un espectro atómico se emplean en el análisis químico para identificar átomos desconocidos, de la misma forma en que las huellas digitales sirven para identificar a una persona. Cuando las líneas del espectro de emisión de un elemento conocido coinciden exactamente con las de una muestra desconocida, es posible establecer la identidad de esta muestra.



El aparato para obtener estos espectros se denomina **espectroscopio** y fue desarrollado por Robert **Bunsen** (1811-1899) y Gustav **Kirchhoff** (1824-1887) a finales del s XIX. Su funcionamiento es muy sencillo: la luz emitida por esa muestra gaseosa se pasa por un colimador (una fija rejilla) y por un prisma óptico y las rayas descompuestas se proyectan sobre una película fotográfica o cámara digital o sobre una regleta con una escala graduada de frecuencias (o longitudes de onda). Bunsen y Kirchhoff lo utilizaron para identificar elementos: En 1860, descubrieron un nuevo elemento y lo llamaron cesio (en latín, "caesius" significa azul cielo" debido a las líneas azules características de su espectro). En 1861 descubrieron el rubidio de forma parecida (en latín, "rubidius" significa el rojo más oscuro). Y otro elemento más, que caracterizaron por su espectro fue el helio (en griego, "helios" significa el sol). Su espectro se observó durante el eclipse solar de 1868, pero el helio no se aisló en la Tierra hasta 27 años más tarde (¡se descubrió en el Sol antes que en la Tierra!).

Otra forma de estudiar esos espectros son los denominados **espectros de absorción**, que consisten en hacer pasar la luz continua de un cuerpo incandescente (que, por tanto, contiene todas las frecuencias) por una muestra de gas que absorbe justo las frecuencias que emitía al ser calentada, por lo que al descomponer la luz que ha atravesado la muestra observaremos un espectro continuo al que le faltan justo la rayas del espectro de emisión.



### 5.2.1 Espectro del átomo de hidrógeno. Fórmula de Rydberg.

El espectro atómico del hidrógeno ha sido uno de los espectros atómicos más intensamente estudiados. Se obtiene usando un tubo de vidrio cerrado que contiene gas hidrógeno a una presión muy baja, que conectamos a una fuente de alta tensión para producir una descarga eléctrica. La luz de una lámpara de hidrógeno se ve de color púrpura rojizo. La longitud de onda principal de esta luz es la luz roja de 656,3 nm. Sin embargo, en el **espectro visible** del hidrógeno atómico aparecen otras tres líneas: una línea azul verdosa a 486,1 nm, una línea violeta a 434,0 nm, y otra línea violeta a 410,1 nm. En la figura siguiente se ve dicho espectro, con las longitudes de ondas expresadas en **Angstrom, Å** (1 Å=10<sup>-10</sup> m; 1 nm=10<sup>-9</sup> m=10 Å)

**Balmer** encontró en 1885, mediante la técnica de prueba y error, que estas líneas obtenidas en la zona visible se relacionaban mediante la siguiente expresión matemática:

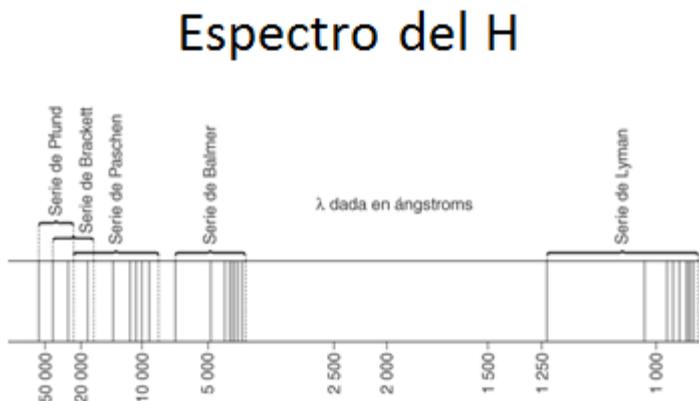
$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \left( 0,25 - \frac{1}{m^2} \right) m^{-1}$$

(Siendo m=3, 4, 5.... para cada raya del espectro).

Se pueden comprobar los valores de las líneas visibles del espectro dados antes usando m=3, 4, 5, etc.

Posteriormente, fueron descubiertas otras series<sup>4</sup> de líneas en las zonas ultravioleta del espectro y en la infrarroja. Johannes Robert **Rydberg** (1854-1919), físico sueco, generalizó la ecuación de Balmer comprobando que todas las líneas del espectro se relacionaban por la ecuación  $\frac{1}{\lambda} =$

$R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) m^{-1}$ , siendo R la denominada **constante de Rydberg para el hidrógeno**, de valor 1,097·10<sup>7</sup> m<sup>-1</sup> y siendo m y n enteros a partir del 1, tal que m>n. El primer número n indica la **serie** y el **orden de m el número de línea**. Así, si n=2 y m=5 sería una línea de la serie de Balmer (n=2), concretamente la 3ª (m=3, 4, 5... y 5 es el 3er. valor)



Serie	Zona	Valores de n y m	
Lyman	<b>Ultravioleta</b> (91,2 nm < λ < 121,6 nm)	n=1 y m=2, 3, 4 ...	$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right) m^{-1}$ (m=2,3,4 ...)
Balmer	<b>Visible</b> (364,7 nm < λ < 656,5 nm)	n=2 y m=3, 4, 5 ...	$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) m^{-1}$ (m=3,4,5 ...)
Pashen	Infrarrojos	n=3 y m=4, 5, 6 ...	$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2} \right) m^{-1}$ (m=4,5,6 ...)
Brackett	Infrarrojos	n=4 y m=5, 6, 7 ...	$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2} \right) m^{-1}$ (m=5,6,7 ...)
Pfund	Infrarrojos	n=5 y m=6, 7, 8 ...	$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{m^2} \right) m^{-1}$ (m=6,7,8 ...)

El espectro atómico del Hidrógeno es algo característico de ese átomo por lo que es razonable pensar que depende de la distribución electrónica en el átomo. Por tanto, sería muy importante el poder interpretar las

<sup>4</sup> Una serie espectral es un conjunto de líneas de idéntico aspecto de tal forma que al crecer el inverso de la longitud de ondas (o la frecuencia) se van aproximando entre sí, al mismo tiempo que disminuye gradualmente su intensidad. Al final de la serie existe una acumulación de infinitas líneas cada vez más débiles que se denomina *límite de la serie*.

líneas del espectro de emisión de los átomos para conocer su relación con la estructura electrónica. El espectro del átomo de Hidrógeno no se podía explicar con la teoría clásica de la radiación.

### EJERCICIOS AL FINAL DEL TEMA (Apartado 9.3 de la página 63)

#### 5.3 El modelo atómico de Bohr. Postulados.

En 1913 Niels Bohr propone el primer modelo "cuántico" del átomo de hidrógeno. En este modelo se interpreta el hecho experimental del *espectro del átomo de hidrógeno*, es decir, el por qué los átomos emiten o absorben luz a unas determinadas frecuencias o longitudes de onda. **El modelo se puede resumir en tres postulados:**

- 1. Órbitas estacionarias:** En un átomo, el electrón solo puede girar alrededor del núcleo en ciertas órbitas permitidas, **denominadas orbitas estacionarias**, en las cuales el electrón ni emite ni absorbe energía.
- 2. Órbitas permitidas:** Las órbitas estacionarias son aquellas en las que se cumple que el momento angular del electrón en ellas,  $L^5$ , es un múltiplo de la constante de Planck  $h$  dividido por  $2\pi$  :

$$L = rmv = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

Siendo  $r$  el radio de la órbita estacionaria,  $m$  la masa del electrón,  $v$  su velocidad y  $n$  un número entero que puede valer 1, 2, 3...

- 3. Explicación de los espectros atómicos:** Si un electrón pasa de una órbita estacionaria superior  $m$  (de más energía) a otra inferior  $n$  (de menor energía) la energía perdida por el electrón en ese salto,  $\Delta E = E_m - E_n$ , es emitida en forma de un cuanto de luz, de un fotón), tal que:

$$\Delta E = E_m - E_n = hf$$

En los espectros de absorción, el fotón que ha sido absorbido (la raya que falta) es aquél que tiene una frecuencia tal que su energía  $hf$  es justo la que permite al electrón pasar de una órbita  $n$  inferior a una  $m$  superior, tal que:

$$\Delta E = E_m - E_n = hf$$

(Siempre  $m$  es la órbita superior y  $n$  la inferior, para que la diferencia sea positiva)

##### 5.3.1 Ecuaciones del modelo de Bohr.

**Física del movimiento circular (repaso de 1º):** Antes de empezar a calcular las magnitudes del átomo de Bohr (radio de giro, energía, etc), es bueno recordar ciertos conceptos de física ligados al movimiento circular. La 2ª ley de Newton, o ley fundamental de la **dinámica**, establece que  $F=ma$ . Si recuerdas, la aceleración tiene dos componentes, **la aceleración tangencial**,  $a_t$ , que mide cambios en el módulo de la velocidad (y será 0 en el MCU que realiza el electrón alrededor del núcleo, al no cambiar la velocidad de módulo) y **la aceleración normal o centrípeta**,  $a_n$ , que mide cambios en la dirección (Como  $v$  cambia continuamente de dirección, al ser tangente a la trayectoria, incluso en el MCU  $a_n$  no será cero). Esta componente de la aceleración, la  $a_n$ , apunta hacia el centro de giro y es perpendicular a  $v$  (que es tangente a la trayectoria). Por eso, en el MCU  $F=ma_n$ . La **F es la resultante de todas las fuerzas**, también apuntará hacia el centro (que es donde se encontrará el núcleo atómico), y sería la suma

<sup>5</sup> El momento angular de una partícula es una magnitud física muy usada en movimientos rotatorios y se define, a efectos de un movimiento circular, como el producto del radio de giro por la cantidad de movimiento,  $p$ , que te recuerdo era  $mv$ . O sea, para el movimiento circular  $L=r \cdot p=r \cdot mv$

de las fuerzas gravitatoria y eléctrica, pero como G (recuerda,  $F_{\text{gravitatoria}} = Gm_1m_2/r^2$ ) tiene un valor tan pequeño y  $m_1$  y  $m_2$  son también muy pequeñas, la despreciaremos, y nos quedaremos con la  $F_{\text{elec}} = Kq_1q_2/r^2$ , siendo  $K = 9 \cdot 10^9$  (S.I.). En nuestro caso, el átomo de hidrógeno, la fuerza eléctrica será  $F_{\text{eléctrica}} = Ke^2/r^2$  (ya que el protón tiene +e de carga y el electrón -e. No ponemos el signo menos porque trabajamos con módulos)

En cuento a la **energía**, por el mismo motivo sólo tendremos en cuenta la **E potencial eléctrica**, cuya expresión era  $E_p = Kq_1q_2/r$  (su fórmula es como la de la fuerza pero desaparece el cuadrado del denominador). Recuerda que como la fuerza eléctrica, al igual que la gravitatoria, son conservativas, la **energía mecánica del electrón**,  $E_{\text{mecánica}}$ , definida como suma de la  $E_{\text{cinética}} = 1/2mv^2$  y la energía potencial eléctrica,  $E_p$ , debe permanecer constante (de ahí el nombre de conservativas para estas fuerzas). En nuestro átomo la energía potencial será  $E_p = -Ke^2/r$  (aquí sí ponemos el signo de las cargas, al ser la energía potencial un escalar). Ahora podemos abordar a Bohr ☺.

Radio de las órbitas permitidas:

Planteamos la ley fundamental de la dinámica, donde  $q_1 = +e$  (el protón del núcleo) y  $q_2 = -e$  (electrón). No ponemos los signos porque, al ser F una magnitud vectorial sólo estamos interesados en su módulo:

$$F_{\text{eléctrica}} = K \frac{e^2}{r^2} = m_e a_{\text{centrípeta}} = m \frac{v^2}{r}; mv^2 = K \frac{e^2}{r}; v^2 = K \frac{e^2}{mr}$$

Lo combinamos con el 2º principio de Bohr, de cuantización del momento angular.

$$L = rmv = n \frac{h}{2\pi}; v = \frac{nh}{2\pi rm}; \text{elevamos al cuadrado } v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$$

Si igualamos  $v^2$  en las dos expresiones anteriores se elimina la velocidad y obtenemos la expresión para el radio:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m K e^2}$$

$$r = \frac{n^2 \cdot (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{(4 \cdot \pi^2 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 9 \cdot 10^9 \frac{\text{Nm}^2}{\text{C}^2} \cdot (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2)} = 0,529 \cdot 10^{-10} \cdot n^2 \text{ m} = 0,529 \cdot n^2 \text{ \AA}$$

Estos serían los radios de las distintas órbitas posibles del electrón.

Energía de cada órbita:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_m = E_{\text{cinética}} + E_{\text{pot. eléctrica}} = \frac{1}{2}mv^2 - K \frac{e^2}{r} \\ \text{de la primera ecuación } mv^2 = K \frac{e^2}{r} \end{array} \right\} E_m = -\frac{1}{2}K \frac{e^2}{r}$$

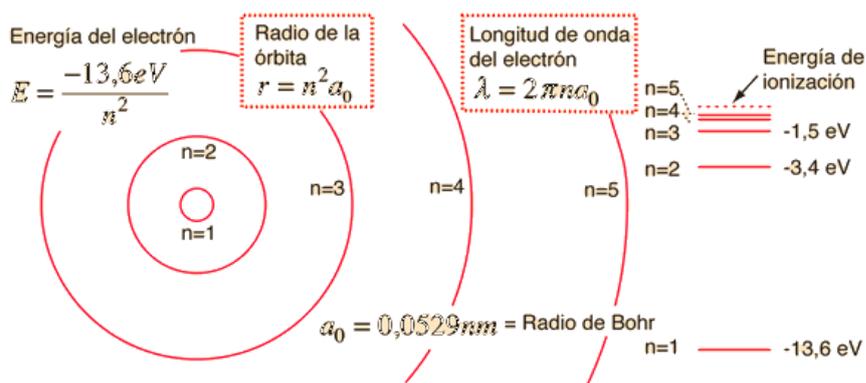
Si sustituimos r por el valor hallado anteriormente:

$$E_m = -\frac{1}{n^2} \left[ \frac{2K^2 m e^4 \pi^2}{h^2} \right]$$

$$E_m = -\frac{1}{n^2} \left[ \frac{2 \cdot \left(9 \cdot 10^9 \frac{\text{Nm}^2}{\text{C}^2}\right)^2 \cdot (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C})^4 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot \pi^2}{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2} \right] = -\frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{n^2} \frac{1 \text{ eV}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = -\frac{1}{n^2} \cdot 13,6 \text{ eV}$$

Esa es la energía de cada órbita. Según el principio de mínima energía, el electrón del átomo de hidrógeno debe estar en el nivel más bajo de energía ( $-13,6 \text{ eV}$ , para  $n=1$ ) y un radio de  $0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ .

Antes de proseguir podemos hacer un alto y plantearnos ¿Por qué la energía de todas las órbitas es negativa? o dicho de otra manera ¿qué situación física representa el nivel 0 de energía, una  $E_{\text{mecánica}}=0$ ? Es fácil averiguarlo. Si la energía mecánica del protón y del electrón que forman el átomo de hidrógeno fuese cero debe ser porque su energía cinética es cero (ambos estarían en reposo) y porque su energía potencial es cero (y eso sólo ocurrirá cuando  $r=\infty$ , es decir, cuando ambas partículas estén tan alejadas que no sientan atracción eléctrica). Tendríamos a ambas partículas en reposo e infinitamente separadas. ¿Qué significará, entonces, que la  $E_m$  de todas las órbitas sea negativa? Pues que esa situación, el electrón girando alrededor del núcleo en cualquier órbita, es energéticamente más favorable que la separación infinita de ambas partículas y ya sabemos que los sistemas buscan tener la menor energía posible, por eso el electrón elegirá la 1ª órbita para girar.



### 5.3.2 Éxitos de la teoría de Bohr.

**-Energía de ionización:** El valor conocido **experimentalmente de la energía de ionización del átomo de hidrógeno**, esto es, la energía mínima necesaria para ionizar un mol de átomo de hidrógeno en estado gaseoso (la energía asociada al proceso  $\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + 1\text{e}^-$  para un mol de átomos) es de  $1310 \text{ kJ/mol}$  (repito, valor experimental). ¿Qué energía será necesaria para arrancar un electrón de un único átomo de hidrógeno? Lo podemos calcular:

$$1310 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{N_A \text{ átomos}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 13,6 \text{ eV}$$

Valor que coincide con el valor teórico obtenido por Bohr. Desde un punto de vista físico, ionizar un átomo de hidrógeno consistirá en comunicarle al electrón la energía necesaria para separarlo del protón que forma el núcleo a una distancia infinita (a  $r=\infty$  y por tanto,  $n=\infty$ , por lo que la  $E_{n=\infty}=0$ ) y que adquiera una energía igual a 0, por lo que si en la 1ª órbita tiene una energía de  $-13,6 \text{ eV}$  y queremos que llegue a 0 debemos aportarle  $+13,6 \text{ eV}$  (el + indica "aportada al sistema"), valor que coincide con el experimental. Un éxito de la teoría de Bohr.

**-Explicación de los espectros atómicos:** Si un electrón salta de un estado estacionario inferior  $E_n$  a otro superior  $E_m$  absorbe un fotón. Y si salta de un estado estacionario superior  $E_m$  a otro inferior  $E_n$  emite un fotón ( $n < m$ )

- $\Delta E = E_m - E_n = +hf$  al pasar de  $m$  a  $n$  (decaimiento de electrón excitado de un nivel  $m$  al  $n$ )
- $\Delta E = E_n - E_m = -hf$  al pasar de  $n$  a  $m$  (excitación de un electrón del nivel  $n$  al  $m$ )

Con el tercer postulado se podía explicar la ecuación que relaciona las líneas del espectro del átomo de hidrógeno. Así cada línea del espectro significa el salto del electrón desde una órbita a otra. Por ejemplo, si el electrón salta desde la órbita  $m$ , a la que ha sido excitado previamente por una descarga eléctrica, a la  $n$ , no necesariamente el estado fundamental, ya que puede volver a hacer un segundo o más saltos hasta llegar al fundamental, emite un fotón:

$$\Delta E = E_m - E_n = hf$$

$$\Delta E = -\frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{m^2} + \frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{n^2} = 2,18 \cdot 10^{-18} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = hf = h \frac{c}{\lambda}$$

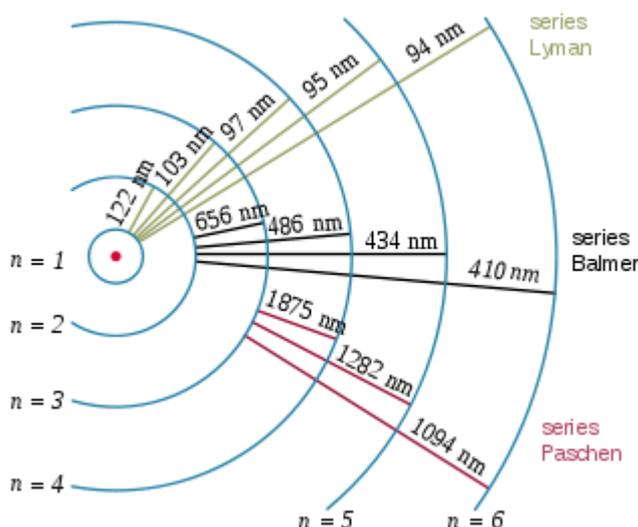
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{(6,602 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1})} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = 10973758 \text{ m}^{-1} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Que es la fórmula de Rydberg. Las aportaciones del *modelo atómico de Bohr* fueron las siguientes:

1. Aplica por primera vez el fenómeno de la *cuantización* del momento angular del electrón y a la energía del electrón en su órbita.
2. Explica con gran detalle los resultados experimentales del espectro del átomo de Hidrógeno. En primer lugar, obtiene teóricamente la constante de Rydberg,  $R_H$ , que es un resultado experimental. En segundo lugar, interpreta las líneas del espectro como saltos del electrón desde una órbita a otra.

Los fallos del modelo atómico de Bohr se pueden resumir en:

1. No explica los fundamentos físicos para considerar que el momento angular del electrón en la órbita está cuantizado.
2. Tiene un error básico: al ser el electrón una carga y tener aceleración (debida al giro) emite una onda electromagnética que transporta energía, que saldría del propio electrón. Iría perdiendo velocidad hasta caer. (Toda carga acelerada crea un E variable que a su vez produce un B inducido que a su vez genera un E. En suma, una onda electromagnética)
3. No explica correctamente los espectros de los átomos polielectrónicos.

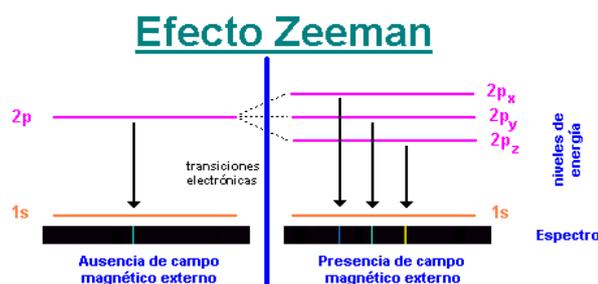


### EJERCICIOS AL FINAL DEL TEXTO (Apartado 9.4 de la página 63)

#### Refinamientos del modelo atómico de Bohr: Modelo de Sommerfeld (1916)

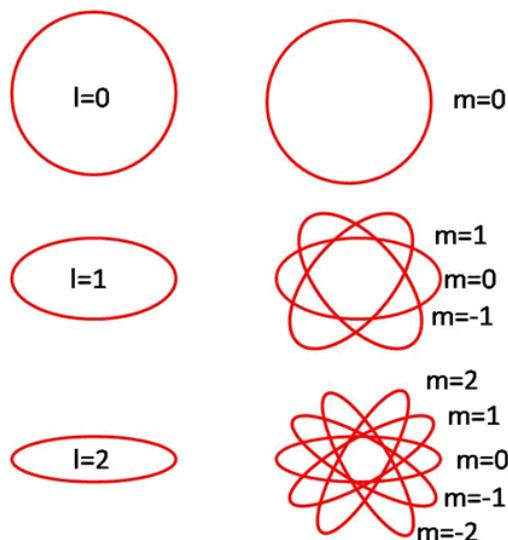
Cuando algo funciona perfectamente siempre hay alguien dispuesto a fastidiarlo. A medida que se emplearon espectroscopios de mayor poder de resolución se observaron nuevas líneas que era necesario explicar y se fueron haciendo los siguientes 3 **refinamientos al modelo de Bohr**.

- Algunas rayas que aparecían como únicas en los primeros espectros aparecían en los nuevos espectroscopios como desdoblados en 2 o más líneas. Esto le llevó a **Sommerfeld**, en 1916, a ampliar el modelo de Bohr, indicando **que no sólo podría haber órbitas circulares, sino también elípticas**, para cuya definición introdujo un segundo número cuántico,  $l$ , o **número cuántico secundario**, cuyos valores serán números enteros que pueden valer desde **0** si la órbita es circular, 1 si es ligeramente excéntrica, 2 si es más excéntrica y así hasta  **$n-1$** . El número cuántico  $l$  se denominó así porque nacía de cuantizar las posibles excentricidades de las órbitas elípticas a través de sus momentos angulares, magnitud física designada por  $L=rmv$ .



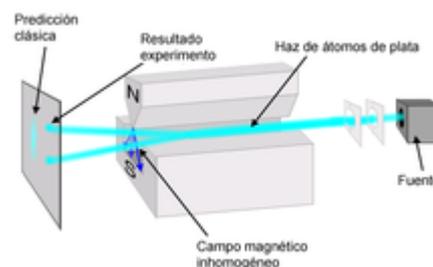
- Cuando se aplica un **campo magnético externo** a la muestra de gas excitada que produce las líneas espectrales éstas se desdoblan en múltiples líneas estrechamente espaciadas. **Este desdoblamiento de líneas producido al aplicar un campo magnético externo es el conocido como efecto Zeeman**, por ser observado por primera vez por Pieter Zeeman

Para explicarlo se propuso que **las orbitas del electrón podían tener diferentes orientaciones espaciales**. Si no hay un campo magnético externo estas órbitas tendrían la misma energía, independientemente de su orientación, por lo que todas producirían una misma raya (igual  $f$ ) en el espectro. Pero un electrón girando en su órbita puede ser considerado una minicorriente eléctrica y según el magnetismo una corriente eléctrica produce un campo magnético, un pequeño imán (ese es el fundamento de los electroimanes). Si colocamos un campo magnético externo, según como interaccione con el campo magnético creado por el electrón, hará que cada órbita, según su orientación, tenga una energía u otra y observaremos distintas líneas al caer el electrón desde esas órbitas con distinta energía a otra más baja.



La orientación del orbital también estará cuantizada, sólo podrá tomar ciertos valores. Para ello se introduce un tercer número cuántico,  **$m_l$ , número cuántico magnético**, que cuantifica estas orientaciones y puede tomar los valores de  $-l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (l-1), l$ , siendo  $l$  el  $n^{\circ}$  número cuántico secundario.

- El desdoblamiento de las líneas observado en algunos espectros (por ejemplo, los espectros de los metales alcalinos) se justificó suponiendo que el electrón producía otro pequeño imán girando sobre sí mismo, al mismo tiempo que gira dentro de cada órbita. Ese **giro del electrón sobre sí mismo** podía ser en dos posibles sentidos, por lo que se introdujo un nuevo número cuántico,  **$s$ , o de spin**<sup>6</sup> con valores de  $+1/2$  ó  $-1/2$ , para cuantificar su momento angular de rotación. Este número **fue propuesto por Goudsmit y Uhlenbeck** y poco después, en 1924, un **experimento realizado por Otto Stern y Walther Gerlach**, ofreció pruebas concluyentes de su existencia. El experimento consiste en lanzar contra un campo magnético no homogéneo un rayo de átomos gaseosos de plata, Ag (su configuración electrónica luego veremos que es  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$ ). La interacción entre el electrón  $5s^1$  y el campo magnético desvía al átomo de su trayectoria rectilínea formando 2 grandes manchas en la pantalla, correspondientes a los 2 posibles estados del spin de ese electrón  $5s^1$ . El modelo clásico predice una mancha continua entre ambos extremos. Aunque esta imagen del electrón girando sobre sí mismo es útil para nuestra mente clásica, el spin del electrón surge al hacer un tratamiento relativista de la mecánica cuántica del átomo de manera natural, sin que ello implique ningún tipo de giro. El spin no tiene una representación en términos de coordenadas espaciales, de modo que no se puede referir ningún tipo de movimiento.



De esta forma, se puede definir el estado del electrón mediante un conjunto de **cuatro números cuánticos**,  **$n, l, m_l$  y  $s$** . A pesar de todo, este modelo sólo es adecuado para interpretar las propiedades del átomo de

<sup>6</sup> Al aplicar un campo magnético cuando se hacía un espectro atómico de determinados átomos, además de tripletes, se obtenían 4, 6 e incluso más líneas. Este efecto era conocido como "efecto Zeeman anómalo" y en realidad su explicación tiene que ver con un desdoblamiento añadido debido al spin del electrón.

hidrógeno y de los llamados hidrogenoides (núcleos rodeados de un solo electrón como el He<sup>+</sup>). Como vemos todas estas ideas son "parches" al modelo de Bohr. Se veía que la mecánica tradicional, la de Newton, la clásica, hacía aguas al trabajar con los electrones. Eso llevó a la **mecánica cuántica**, que curiosamente **usará los mismos números cuánticos**, pero deducidos de otro modo más riguroso.

## 6 Modelo de la mecánica cuántica (1927).

### 6.1 Antecedentes de la mecánica cuántica.

La **mecánica cuántica** será una nueva parte de la física, surgida en 1927, **que se encarga de estudiar lo pequeño** (quedando la mecánica clásica o de Newton para los objetos de gran masa y pequeña velocidad y la mecánica relativista para los objetos que viajan a gran velocidad). Surge a partir de 3 grandes ideas previas, a saber:

#### 6.1.1 Hipótesis cuántica de Planck (1900)

Ya estudiado en un punto anterior.

#### 6.1.2 La naturaleza dual del electrón. Dualidad onda-corpúsculo (De Broglie, 1924)

Hemos visto anteriormente que la luz, que tradicionalmente se ha considerado una onda (y así se explican aún hoy día algunas de las propiedades que tiene, como la reflexión, la refracción en un prisma, la difracción al pasar por una rendija, etc.), también podía ser considerada como un chorro de partículas a las que llamamos fotones, con la energía de un cuanto,  $hf$ , para explicar, por ejemplo, el efecto fotoeléctrico (Explicación de Einstein, estudiada anteriormente).

**Luis de Broglie** pensó que si la luz tiene, según el tipo de experimento a la que la sometamos, esa doble naturaleza ondulatoria y corpuscular, a lo mejor las tradicionalmente consideradas partículas, como el electrón, podían ser estudiadas en cierto tipo de experimentos como una onda. Para ser más exactos, De Broglie formuló **su dualidad onda-corpúsculo (onda-partícula)** afirmando que:

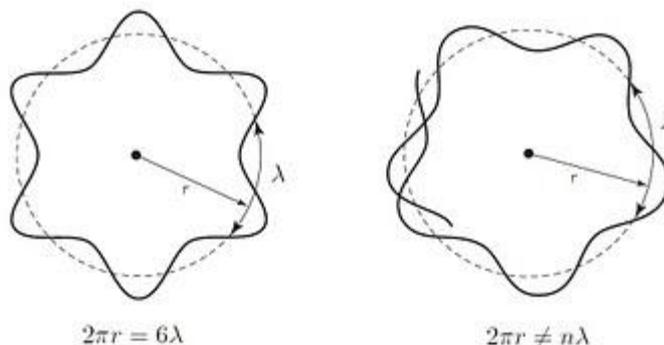
**Toda partícula lleva una onda asociada cuya longitud de onda viene dada por.**

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (\text{para cualquier partícula})$$

¿Y porque no hemos detectado esas ondas con anterioridad? Porque las ondas asociadas a los objetos macroscópicos son indetectables. Por ejemplo, un objeto de 1 kg que se mueve a 1 m/s tendría una longitud de onda  $\lambda = 6,63 \cdot 10^{-34}$  m, absolutamente indetectable (el mejor método para detectar una onda es difractarla haciéndola pasar por una rendija de un tamaño similar a  $\lambda$  y no existen rejillas tan pequeñas). Si embargo, la  $\lambda$  de un electrón que se mueve a, digamos,  $10^4$  m/s, sería  $\lambda = 7,27 \cdot 10^{-8}$  m, longitud de onda del mismo orden de magnitud que las distancias internucleares en un cristal (del orden del Armstrong).

La dualidad onda-partícula nos permite explicar, de una manera sencilla, el segundo postulado de Bohr: una órbita será posible cuando la onda electrónica, la onda asociada al electrón, sea estacionaria, es decir, sea una onda que parece no moverse (y por tanto no transporta energía), de tal forma que al recorrer la onda la órbita del electrón, como si ésta fuese una cuerda cerrada, vuelve a coincidir su final con su principio, y esto ocurre, como puede verse en la imagen adyacente, cuando la longitud de la órbita sea un múltiplo entero de la longitud de onda electrónica. Si  $r$  es el radio de su órbita:  $2\pi r = n\lambda$ , sien " $n$ " un número natural. Si sustituimos  $\lambda$  por su valor  $h/mv$ , nos quedaría  $mvr = nh/2\pi$ , el 2º postulado de Bohr.

La interpretación moderna de esta dualidad es que "el electrón no es ni una onda, ni una partícula, sino que es otra cosa que puede ser observada como partícula u onda, según el experimento" (F. Villatoro, <https://goo.gl/Cx2uUu>). El hecho de poder describir el electrón como onda nos permitirá escribir en mecánica cuántica la ecuación de ondas del electrón, que veremos más adelante.



### 6.1.3 Principio de incertidumbre (Heisenberg, 1927).

Con el descubrimiento del comportamiento ondulatorio de los electrones surgió otro problema: ¿cómo se podía precisar la "posición" de una onda? Es imposible saber su posición exacta debido a que se extiende en el espacio.

Para describir el problema que significa localizar una partícula subatómica que se comporta como onda, **Werner Heisenberg** formuló una teoría que ahora se conoce como **principio de incertidumbre**:

***Es imposible conocer con total precisión y simultáneamente la velocidad y la posición de un electrón.***

*Desde un punto de vista matemático se expresa como:*

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

*Siendo  $\Delta x$  y  $\Delta p$  los errores absolutos (las incertidumbres) que podemos cometer al medir, respectivamente, la posición  $x$  y la cantidad de movimiento o momento lineal,  $p$ , definido como  $p=mv$ . El producto de esos errores, por muy pequeño que sea, debe ser mayor que  $h/4\pi$ .*

Ninguno de los 2 errores puede ser 0 (ninguna magnitud puede ser conocida con total precisión), pues entonces el producto  $\Delta x \cdot \Delta p$  sería 0, lo que es imposible. Y además un error influye en el otro, cuanto mejor conozcamos una de las magnitudes mayor será el error cometido al medir la otra, pues el producto siempre debe ser mayor que  $h/4\pi$ .

¿Y en que afecta esto a la mecánica de Newton? Durante cursos anteriores has calculado, por ejemplo, cuánto tarda en caer un objeto que se deja caer desde una altura  $h$ , es decir, sabías que a  $t=0$ , su posición era  $h$  y su velocidad 0 y a partir de ahí hacías el seguimiento de la partícula. Si ahora no podemos disponer **con total precisión** de ambos datos **simultáneamente**, no podemos describir el movimiento. **Debemos renunciar a la descripción determinista del sistema (Newton) y comienza la descripción probabilística (Cuántica).**

Al aplicar el principio de incertidumbre de Heisenberg al modelo atómico de Bohr del átomo de hidrógeno vemos que no puede ser posible, ya que si el electrón viajase en órbita circular alrededor del núcleo podría ser factible determinar simultáneamente, y con total exactitud, la posición del electrón (a partir del radio de la órbita) y su momento (mediante su energía cinética), con lo cual se violaría el principio de incertidumbre

A veces se explica el principio de incertidumbre, manteniendo nuestras ideas clásicas de que el electrón es una partícula, usando la idea de que para observar algo hay que "perturbarlo" en cierto grado; es imposible efectuar una medida sin interactuar con el sistema que se desea medir. En el mundo macroscópico esta perturbación es despreciable, mientras que en el microscópico no ocurre así. Si, por ejemplo, queremos ver un electrón, es preciso que un fotón de luz interactúe con él, pero en ese mismo momento su velocidad se verá alterada por ese choque. Cuanto menor sea el tamaño de la partícula a observar, menor ha de ser también la longitud de la onda que se

debe utilizar en el experimento para poder visualizarla adecuadamente; eso significa que la radiación utilizada será de mayor frecuencia y por tanto mayor energía (recuerda que la energía del fotón es  $hf$ ) y alterará más la cantidad de movimiento del electrón estudiado.

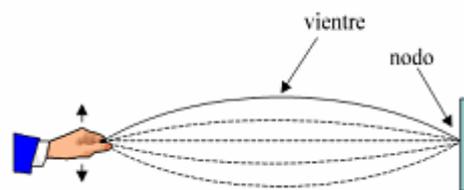
Esta indeterminación obedece, según la interpretación moderna, a una inexistencia real de valores concretos de ambas magnitudes, existiendo sólo valores permitidos de la posición y el momento lineal con una cierta probabilidad cada uno. Teniendo esto en cuenta, a partir de entonces en la rama atómica solo se trabaja con valores estadísticos, probabilísticos.



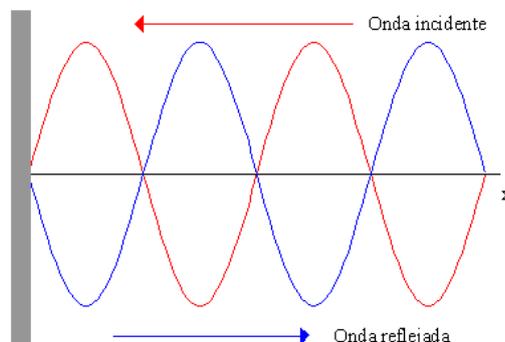
**EJERCICIO AL FINAL DEL TEMA (Apartado 9.5 de la página 64)**

**6.2 Modelo mecano-cuántico del átomo.**

Basándose en la idea anterior, en la hipótesis de De Broglie que afirmaba que el electrón llevaba una onda asociada, si queremos que el electrón no pierda ni gane energía es necesario que ésta sea estacionaria. Una onda estacionaria es aquella que no vibra en algunos puntos (**nodos**) y por tanto no propaga energía (ya que si un punto nunca vibra, no tiene energía ni la deja pasar a su través). Podemos visualizar una onda estacionaria como la que se forma en una cuerda tensa sujeta a ligaduras por sus extremos (como en un violín). En ella podemos observar que, al hacerla vibrar en un extremo, se produce una onda que se desplaza a lo largo de ella hasta alcanzar el otro extremo y posteriormente es reflejada hacia atrás interfiriendo con las ondas de ida, como vemos en la ilustración. Se trata de ondas estacionarias, que se pueden describir por medio de una ecuación matemática, llamada ecuación de ondas.



Partiendo de esta idea y de la teoría cuántica de Planck, **Schrödinger**, en 1926, efectúa un tratamiento matemático que le permite estudiar el comportamiento del electrón en el átomo, así como calcular sus valores energéticos. Para ello, emplea una ecuación en la que aparece una función matemática, denominada **función de onda,  $\psi$** , que es lo único que podemos conocer sobre el sistema y que será capaz de describir la evolución de la posición del electrón en el entorno atómico en que se halla. Su tratamiento físico-matemático conduce a la llamada ecuación de ondas que escrita en forma simbólica es:



$$H\psi = E\psi$$

en donde H representa un operador matemático (denominado Hamiltoniano del sistema. De modo simple el H de un sistema sería su energía mecánica total, la suma de la energías cinética y potencial). O en su forma desarrollada (sólo se indica aquí para apreciar su complejidad, no para aprenderla) para el átomo de hidrógeno la ecuación de ondas quedaría:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - K \frac{Ze^2}{r} \psi = \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - K \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = E\psi$$

La ecuación de ondas nos indica que si operamos adecuadamente la función de onda del electrón, obtendremos la misma función multiplicada por un número que corresponde a la energía de dicho electrón. Si interesa su solución, ver <https://goo.gl/TvRtEJ>.

Aunque la función de onda  $\psi$  no tiene ningún significado físico real, su cuadrado  $\psi^2$  es una medida directa de la probabilidad de encontrar el electrón en una determinada zona del espacio (interpretación de Copenhague). En el intervalo de distancias al núcleo en el que  $\psi^2$  alcanza un valor por encima del 90%-95% podemos encontrar con bastante seguridad el electrón, por lo que podemos representarlo mediante un contorno volumétrico al que llamamos orbital atómico.

**Orbital atómico es la zona del espacio donde existe una gran probabilidad de encontrar el electrón. Este valor de probabilidad se cifra arbitrariamente en, al menos, el 90%-95%.**

Pero no todas las soluciones derivadas de la aplicación de esta ecuación conducen a resultados reales; para ello es preciso condicionarla con unos **parámetros restrictivos o condiciones de contorno** a fin de que el problema tenga significado físico. Estos parámetros reciben el nombre de **números cuánticos** y, por su analogía con los obtenidos en el modelo de Bohr y sus modificaciones, se simbolizan de la misma manera. Los números cuánticos solo pueden tomar los mismos valores que anteriormente estudiamos, para que la solución de la ecuación de Schrödinger sea aceptable en cada caso.

### 6.3 Orbitales atómicos.

Hallar la configuración electrónica de un átomo consistirá en averiguar en qué orbitales están dispuestos los electrones en un determinado átomo. La mecánica cuántica emplea para hallar la configuración electrónica de un átomo un formalismo muy curioso. **Primero se construyen los orbitales vacíos<sup>7</sup> y luego se irán llenando con electrones usando, básicamente, el principio de energía mínima.**

Un orbital está definido por cada conjunto de valores de 3 números cuánticos (**n, l, m**) que estudiaremos a continuación (y que serán los mismo que en las modificaciones de Sommerfeld del modelo de Bohr), el n, el l y el m. Cada triplete de esos 3 números cuánticos será un orbital, cada (n, l, m) será un orbital. Vamos a estudiar los números cuánticos.

#### 6.3.1 Números cuánticos asociados al orbital. n, l y m.

Vamos a estudiar cada uno de ellos:

##### El número cuántico principal (n)

Puede tomar valores enteros de 1, 2, 3, etc. En el átomo de hidrógeno, el valor de n define la energía de un orbital, mientras que para átomos polielectrónicos en la energía también influye el l, como veremos luego. El número cuántico principal también se relaciona con la distancia promedio del electrón al núcleo en un determinado orbital (el tamaño del orbital). Cuanto más grande es el valor de n, mayor es la distancia promedio entre un electrón en el orbital respecto al núcleo y, en consecuencia, el orbital es más grande. n proviene de cuantizar la energía y el radio (en los hidrogenoides), como en el modelo de Bohr, siendo

$$E_n = -\frac{2,18 \cdot 10^{-18}}{n^2} \text{ (J, Julios) } \text{ y } r = 0,529 \cdot 10^{-10} \cdot n^2 \text{ (m, metros)}$$

##### El número cuántico secundario u orbital (l)

Expresa la "forma" de los orbitales. Los valores de l dependen del valor del número cuántico principal, n. Para cierto valor de n, l tiene todos los valores enteros posibles desde 0 hasta (n-1).

<sup>7</sup> Se usa la idea de que la función de onda se puede escribir como producto de 2 funciones, una que contiene la parte espacial (n,l,m) por otra que contiene el spin (s). La primera sería el orbital y las 2 completarian la  $\Psi$  del electrón. A veces este lenguaje producirá expresiones como "un orbital vacío", que no tiene sentido físico estricto.

$$l=0,1,\dots,(n-1)$$

Para  $n=1$  sólo existe un posible valor de  $l$ ; es decir,  $l=n-1=1-1=0$ . Si  $n=2$ ,  $l$  puede tener dos valores: 0 y 1. Si  $n=3$ ,  $l$  puede tener tres valores: 0, 1 y 2. El valor de  $l$  se designa con las letras s, p, d,...de la siguiente forma:

Valor de $l$	0	1	2	3	4	5
Nombre del orbital	s	p	d	f	g	h

Por tanto, si  $l=0$ , tenemos un orbital s, si  $l=1$ , tenemos un orbital p, y así sucesivamente.<sup>8</sup>

$l$  es el número resultante de cuantizar el momento angular (de ahí su símbolo), de tal forma que para cada valor de  $n$  el módulo del momento angular,  $|\vec{L}|$ , sólo puede tomar los valores  $|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$

### Numero cuántico magnético ( $m_l$ o $m$ )

El número cuántico magnético ( $m$ ) describe la orientación del orbital en el espacio. Dentro de un subnivel, el valor de  $m_l$  depende del valor que tenga el número cuántico del momento angular,  $l$ . Para cierto valor de  $l$  existen  $(2l+1)$  valores enteros de  $m$ , como sigue:

$$-l, -(l-1), -1, 0, 1, \dots, l-1, +l$$

Si  $l=0$ , entonces  $m=0$ . Si  $l=1$ , entonces existen  $[(2 \times 1) + 1]$ , o tres valores de  $m_l$ , es decir,  $-1, 0$  y  $1$ . Si  $l=2$ , hay  $[(2 \times 2) + 1]$ , o cinco valores de  $m$ , es decir,  $-2, -1, 0, 1$  y  $2$ .

$m$  es el número resultante de cuantizar la proyección del  $\vec{L}$  sobre el eje  $z$ , denominada  $L_z$ , que sólo puede tomar los valores  $L_z = m_l h / 2\pi$ . Esto impone unas orientaciones posibles a  $\vec{L}$  y por tanto a los orbitales.

Veamos los orbitales que vamos obteniendo aplicando las reglas anteriores:

### 6.3.2 Tipos de orbitales.

Ya veíamos antes que un **orbital** está definido por cada conjunto de números cuánticos ( $n, l, m$ ). Usemos las reglas anteriores para ver todas las posibles combinaciones:

El valor que tome el número cuántico  $l$  nos da el tipo de los orbitales. Así, podemos distinguir:

- Orbitales **de tipo s** serán aquellos con  $l=0$ .

$n=1$	$l=0$	$m_l=0$	Orbital $1s$
-------	-------	---------	--------------

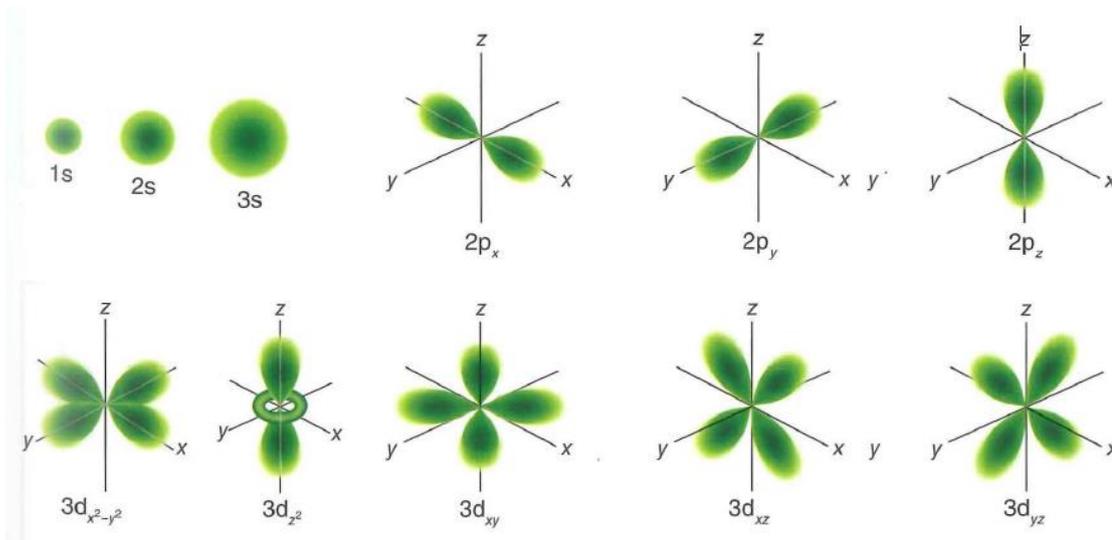
$n=2$	$l=0$	$m_l=0$	Orbital $2s$
	$l=1$	$m_l=-1$	Orbital $2p_x$
		$m_l=0$	Orbital $2p_y$
		$m_l=1$	Orbital $2p_z$

$n=3$	$l=0$	$m_l=0$	Orbital $3s$
	$l=1$	$m_l=-1$	Orbital $3p_x$
		$m_l=0$	Orbital $3p_y$
$m_l=1$		Orbital $3p_z$	
$l=2$	$m_l=-2$	Orbital $3d_{x^2-y^2}$	
	$m_l=-1$	Orbital $3d_{xz}$	
	$m_l=0$	Orbital $3d_{yz}$	
	$m_l=1$	Orbital $3d_{x^2-z^2}$	
	$m_l=2$	Orbital $3d_{z^2}$	

<sup>8</sup> La secuencia especial de letras (s, p y d) tiene origen histórico. Los físicos que estudiaron los espectros de emisión atómica intentaban relacionar las líneas espectrales detectadas con los estados de energía asociados a las transiciones. Observaron que algunas líneas eran finas (sharp, en inglés), otras eran más bien difusas (diffuse), y algunas eran muy intensas y se referían a ellas como principales (principal). Por esta razón, asignaron las letras iniciales del adjetivo que calificaba a cada línea con dichos estados de energía. Sin embargo, después de la letra d, el orbital se designa siguiendo un orden alfabético, comenzando con la letra f (para el estado fundamental)

- Orbitales **de tipo p** serán aquellos con  $l = 1$ , por lo que existirán tres de ellos, pues  $m$  podrá valer  $+1, 0, -1$ , y se nombrarán según los ejes sobre los que se orientan:  $p_x, p_y$  y  $p_z$
- Orbitales **de tipo d** serán aquellos con  $l = 2$ , por lo que existirán cinco de ellos, pues  $m$  podrá valer  $+2, +1, 0, -1, -2$ , nombrándose según los ejes en los que se orientan:  $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}$  y  $d_{yz}$
- Orbitales **de tipo f** serán aquellos con  $l = 3$ , por lo que existirán siete de ellos.

	$n$	$l$	$m$	$s$
<b>1s</b>	1	0	0	$\pm 1/2$
<b>2s</b>	2	0	0	$\pm 1/2$
<b>2p</b>	2	1	$-1, 0, 1$	$\pm 1/2$
<b>3s</b>	3	0	0	$\pm 1/2$
<b>3p</b>	3	1	$-1, 0, 1$	$\pm 1/2$
<b>3d</b>	3	2	$-2, -1, 0, 1, 2$	$\pm 1/2$
<b>4s</b>	4	0	0	$\pm 1/2$
<b>4p</b>	4	1	$-1, 0, 1$	$\pm 1/2$
<b>4d</b>	4	2	$-2, -1, 0, 1, 2$	$\pm 1/2$
<b>4f</b>	4	3	$-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$	$\pm 1/2$



También es posible postular orbitales de tipo g, h ... pero no los consideraremos aquí, pues los elementos conocidos, en su estado fundamental, no llegan en ningún caso a tener electrones que cumplan dichas condiciones cuánticas.

En la Figura se pueden ver las formas de algunos tipos de orbitales (es decir, las superficies límite de probabilidad espacial) que, como se observa, son esféricas para los orbitales s y lobulares para los demás. En el origen de coordenadas se encuentra el núcleo del átomo.

Todos los orbitales de cada nivel tienen el mismo valor de número  $n$ . A medida que aumenta el valor de  $n$ , aunque se mantiene la forma, aumenta también el volumen del orbital

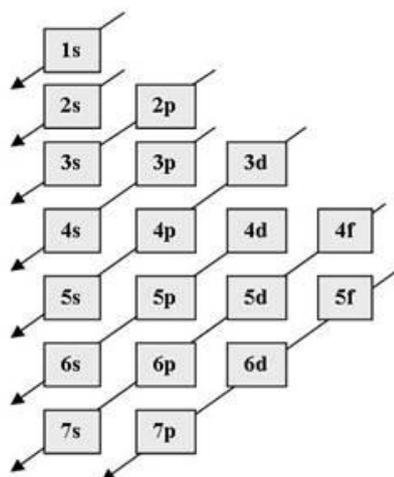
El conjunto de orbitales que tienen el mismo valor de  $n$  se conoce comúnmente como **nivel** o **capa**. Los orbitales que tienen los mismos valores de  $n$  y  $l$  se conocen como **subnivel** o **subcapa**. Por ejemplo, el nivel con  $n=2$  está formado de dos subniveles,  $l=0$ , y  $1$  (los valores permitidos para  $n=2$ ). Éstos corresponden a los subniveles  $2s$  y  $2p$ , donde  $2$  expresa el valor de  $n$ , y  $s$  y  $p$  se refieren al valor de  $l$ . El número de valores que tenga  $m$  indica el número de orbitales presentes en un subnivel con cierto valor de  $l$ .

Vemos que para cada nivel hay  $n^2$  orbitales y que para cada subnivel (valores fijos de  $n$  y  $l$ ) hay  $2l+1$  posibles valores de  $m$ , por lo que en cada nivel hay (como máximo) 1 orbital s ( $l=0$ ), 3 orbitales p ( $l=1$ ), que denominaremos  $p_x, p_y, p_z$ , 5 orbitales d ( $l=2$ ), que denominaremos  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ .

### 6.3.3 Energía de cada orbital.

La energía de cada orbital se calcula resolviendo la ecuación de ondas, lo que está lejos de nuestro alcance. Pero Madelung encontró una regla empírica para recordar en que orden de energía debemos disponer los orbitales (pues los electrones irán ocupando los orbitales en orden creciente de energía)

Esta regla, denominada a veces como **regla n+l**, es empírica, se obtiene a partir de los valores experimentales obtenidos de los espectros atómicos. La regla, conocida como **regla n+l**, que se cumple de forma bastante aproximada para la mayoría de los elementos, afirma que la energía de cada orbital va creciendo según crece la suma de los valores de n y l de esos orbitales, de forma que cuanto mayor sea esta suma, mayor será la energía del orbital; a igualdad de



valores (n + l) entre dos orbitales, tendrá mayor energía el de mayor número n.

Esta regla se recuerda fácilmente con el **diagrama de Möeller**<sup>9</sup>, como el de la figura lateral.

orbital	n	l	n+l	Orden
1s	1	0	1	1°
2s	2	0	2	2°
2p	2	1	3	3°
3s	3	0	3	4°
3p	3	1	4	5°
3d	3	2	5	7°
4s	4	0	4	6°
4p	4	1	5	8°
4d	4	2	6	10°
4f	4	3	7	13°
5s	5	0	5	9°
5p	5	1	6	11°
5d	5	2	7	14°
...				
6s	6	0	6	12°

Como la energía en los átomos polielectrónicos depende de n y l, los orbitales con igual valor de n y l, pero distinto valor de m (los que forman una subcapa) se dice que están **degenerados**, tienen la misma energía y sólo se diferencian en la orientación espacial.

### 6.4 Estructura electrónica de los átomos.

Los electrones irán ocupando los orbitales teniendo los cuatro números cuánticos citados antes, los 3 primeros (n, l y m) del orbital que ocupan y el cuarto, genuino suyo, el spin.

#### Numero cuántico de spin (s o m<sub>s</sub>)

Los experimentos realizados con los espectros de emisión de los átomos de sodio e hidrógeno indicaban que las líneas del espectro de emisión se podían separar aplicando un campo magnético externo. Los físicos sólo pudieron explicar estos resultados suponiendo que los electrones se comportan como pequeños imanes. Si nos imaginamos que los electrones giran sobre su propio eje, como lo hace la Tierra, es factible explicar sus propiedades magnéticas.

Según la teoría electromagnética, cuando gira una carga se genera un campo magnético, y este movimiento es el responsable de que el electrón se comporte como un imán. El electrón puede girar en sentido de las agujas del reloj o en sentido contrario. Para tomar en cuenta el espín del electrón es preciso añadir un cuarto número cuántico, conocido como número cuántico de espín del electrón (s o m<sub>s</sub>), que toma valores de +1/2 o -1/2.

<sup>9</sup> En muchos textos se la denomina regla de Madelung o de Klechkowski. Véase <https://goo.gl/T6A1Uc>

## Resumen de los números cuánticos

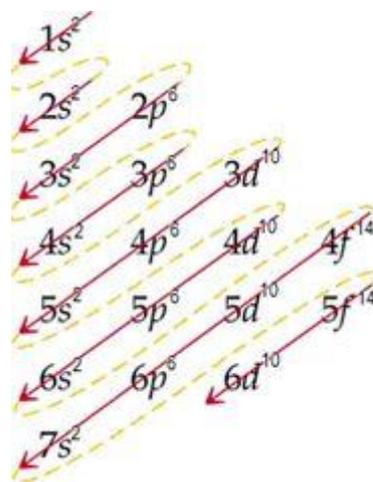
Número cuántico	Símbolo	Valores posibles	Cualidad que cuantiza
Principal	$n$	1, 2, 3, ...	Energía
Secundario u orbital	$l$	0, 1, 2, ..., $n-1$	Forma del orbital (y energía en átomos polieletrónicos)
Magnético	$m$ o $m_l$	$-l, -(l-1), -1, 0, 1, \dots, l-1, +l$	Orientación espacial (y energía cuando hay $\vec{B}$ externo)
Spin	$s$ o $m_s$	$+1/2, -1/2$	"giro" del electrón

Cada electrón viene determinado por 4 números cuánticos:  $n$ ,  $l$ ,  $m$  (o  $m_l$ ) y  $s$  (o  $m_s$ ): los tres primeros determinan cada orbital, y el cuarto "s" sirve para diferenciar a cada uno de los dos  $e^-$  que componen el mismo.

La idea que se emplea para ir construyendo las configuraciones electrónicas de cada átomo es muy peculiar. Se supone que existen los orbitales en los átomos (y de hecho, a veces hablaremos de orbitales vacíos), contruidos con los 3 primeros números cuánticos:  $n$ ,  $l$  y  $m$ . A continuación se van llenando de electrones, según las reglas que veremos a continuación, electrones que al entrar en el orbital heredan los 3 números cuánticos anteriores y ellos aportan el de spin,  $m_s$  o  $s$ . Este modo de representar la realidad tiene algún inconveniente (si no hay un electrón, no hay un orbital. No tiene sentido hablar de "orbitales vacíos"), pero permite entender muy bien las configuraciones electrónicas y es universalmente aceptado. A veces se denomina "modelo de cajas", por lo de representar a los orbitales como cajas vacías. A los electrones se les representa a veces como  $\uparrow$  (spin  $+1/2$ ) y  $\downarrow$  (spin  $-1/2$ )

Vamos a escribir estructuras electrónicas de los átomos **en su estado fundamental, el de menor energía**. Será la que tenga el átomo ordinariamente. Los electrones se van situando en los distintos orbitales siguiendo los siguientes principios:

- Principio de la mínima energía:** Los electrones ocuparán primero los orbitales con menos energía. Cuando seguimos esta regla estrictamente llegamos a la **configuración del estado fundamental**, la de menor energía, pero si el átomo adquiere mayor energía (por una descarga eléctrica o un simple choque) puede adquirir configuración de mayor energía y estar en un **estado excitado**. En el lateral hemos recordado el diagrama de Möeller indicando sobre cada orbital el nº máximo de electrones que pueden ocupar cada subnivel.
- Principio de exclusión de Pauli:** "En un mismo átomo no puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales". Como un electrón, al ocupar un orbital "hereda" los 3 números cuánticos de éste ( $n$ ,  $l$ ,  $m$ ) y añade un 4º, el de spin,  $s$ , con valores  $1/2$  y  $-1/2$ , sólo podremos colocar 2 electrones en cada orbital, uno sería el ( $n$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $1/2$ ) y otro el ( $n$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $-1/2$ ). Un tercer electrón que entrase en ese orbital repetiría los 4 números cuánticos. La conclusión práctica del principio de Pauli es que **en cada orbital sólo caben 2 electrones como máximo**.
- Principio de máxima multiplicidad de Hund:** "Los electrones, al ocupar orbitales distintos con el mismo valor de  $n$  y  $l$  (se puede decir también "orbitales de la misma subcapa" u "orbitales de la misma energía") se colocan de manera que su desapareamiento sea el mayor posible (ocupan el mayor número de orbitales), colocándose los electrones no apareados sus spines paralelos (todos



+1/2 o todos -1/2)". La justificación de esta regla está muy relacionada con la anterior. Es energéticamente más favorable (por minimizar las repulsiones electrónicas) que los electrones estén separados en los distintos orbitales de una subcapa. Es, por tanto, una regla energética y podrá "saltarse" en estados excitados del átomo.

Así, el C es  $1s^2 2p_x^1 2p_y^1$  y no  $1s^2 2p_x^2$

MUY IMPORTANTE

Hay que dejar claro que, de las tres reglas anteriores, **la única que es una prohibición absoluta es el principio de Pauli**. Es absolutamente imposible colocar 3 electrones en un mismo orbital. Pero en un **estado excitado de un átomo** (con más energía que el estado más estable, el **estado fundamental**) sí que pueden encontrarse electrones incumpliendo el principio de mínima energía y de máxima multiplicidad, como veremos cuando justifiquemos las valencias de los halógenos. Un estado excitado del C puede ser:  $C^*: 1s^2 2s^1 2p^1 2p^1 2p^1$  (no cumple mínima energía) y un estado excitado del N puede ser  $N: N^*: 1s^2 2s^2 2p^2 2p^1$  (no cumple Hund)

Seguindo estas reglas podemos construir las configuraciones electrónicas de todos los elementos conocidos<sup>10</sup>, aunque como todas las reglas generales pueden aparecer algunas irregularidades. Las más frecuentes se dan entre los metales de transición que en algunos casos son más estables con la capa d semillena ( $d^5$ ) o llena ( $d^{10}$ ). Por ejemplo, el  ${}_{24}\text{Cr}$  y el  ${}_{29}\text{Cu}$ , ambos en el cuarto período:

	Configuración esperada	Configuración real
${}_{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$
${}_{29}\text{Cu}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$

Los metales de transición 4d, 5d, 4f y 5f presentan una diversidad de anomalías, de las cuales sobresalen por su importancia las de la Plata ( ${}_{47}\text{Ag}$ ) y el Oro ( ${}_{79}\text{Au}$ ), similares a la del cobre al estar en el mismo grupo. El nº de electrones desapareados de un elemento tiene una influencia directa en las propiedades magnéticas del elemento. Sin entrar en muchos detalles por lo complejo del tema, si un elemento tiene todos sus electrones apareados, estando sus orbitales completamente llenos, es **diamagnética** (en presencia de un imán no sienten ninguna atracción magnética o incluso siente una débil repulsión), como el Be ( $1s^2 2s^2$ ) o el Au y la Ag, mientras que si tienen uno o varios electrones desapareados, con orbitales incompletos, son **paramagnéticas** (atraídas por un imán, aunque sea débilmente), como el Al ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ). Si son fuertemente atraídas se denominan **ferromagnéticas** y son el Fe, Ni y Co, con 4, 2 y 3 electrones **d** desapareados<sup>11</sup>.

El número máximo de orbitales en cada nivel energético es  $n^2$ , mientras que el número máximo de electrones en cada nivel es  $2n^2$

 EJERCICIOS AL FINAL DEL TEMA (Apartado 9.6, en la página 64)

## 7 Sistema periódico de los elementos

### 7.1 Historia:

- Johann W. **Döbereiner** en 1829 realiza la primera clasificación sistemática. Observó relación entre masas atómicas de algunos elementos al agruparlos en triadas. En las "triadas de elementos" la masa atómica del

<sup>10</sup> Para construir los iones los electrones se extraen, en primer lugar, de la capa más externa (orbital con mayor n).

<sup>11</sup> ¿Qué ocurre, sin embargo, con el Mn o el Cr? De acuerdo con su estructura, con cinco electrones desapareados, debería esperarse una magnetización incluso superior a la mostrada por el Fe. Así ocurre con un átomo aislado. Sin embargo, en una muestra sólida de Mn, los átomos se sitúan en la red de tal modo que los momentos magnéticos de cada átomo se oponen a los de su vecino, lo que, globalmente, anula la magnetización. Este fenómeno se denomina antiferromagnetismo.

elemento intermedio era aproximadamente la media aritmética de las de los extremos. Ej: Cl-Br-I (35, 80 y 127) ; S-Se-Te (32, 79 y 127) ; Li-Na-K (7-23-39). Es la primera idea de familia o grupo.

- John **Newlands** en 1864 estableció la "ley de las octavas", que indicaba que si se disponían algunos elementos en orden creciente de masas atómicas, los siete primeros tenían propiedades diferentes, pero a partir del octavo, se repetían las propiedades del primero. A partir del Ca dejaba de cumplirse.

1	2	3	4	5	6	7
<b>Li</b> 6,9	<b>Be</b> 9,0	<b>B</b> 10,8	<b>C</b> 12,0	<b>N</b> 14,0	<b>O</b> 16,0	<b>F</b> 19,0
<b>Na</b> 23,0	<b>Mg</b> 24,3	<b>Al</b> 27,0	<b>Si</b> 28,1	<b>P</b> 31,0	<b>S</b> 32,1	<b>Cl</b> 35,5
<b>K</b> 39,0	<b>Ca</b> 40,0					

- En 1869, el ruso Dmitri Ivánovich **Mendeléyev** publicó su primera Tabla Periódica en Alemania. Un año después lo hizo Julius Lothar **Meyer**. Ambos se basaron en la variación periódica que con la masa atómica experimentaban algunas de sus propiedades químicas o físicas. Por ésta fecha ya eran conocidos 63 elementos de los 90 que existen en la naturaleza. La clasificación la llevaron a cabo los dos químicos de acuerdo con los criterios siguientes:
  - Colocaron los elementos **por orden creciente de sus masas atómicas**.
  - Situaron en el mismo grupo elementos que tenían **propiedades comunes** como la valencia, dejando huecos cuando el elemento no tenía las propiedades esperadas.

La primera clasificación periódica de Mendeléyev no tuvo buena acogida al principio. Después de varias modificaciones publicó en el año 1872 una nueva tabla periódica constituida por ocho columnas desdobladas en dos grupos cada una, que al cabo de los años se llamaron familia A y B. En su nueva tabla consigna las fórmulas generales de los hidruros y óxidos de cada grupo y por tanto, implícitamente, las valencias de esos elementos. Los números de cada grupo coinciden, de manera aproximada, con la valencia máxima de cada elemento.

Esta tabla fue completada a finales del siglo XIX con un grupo más, el grupo cero, constituido por los gases nobles descubiertos durante esos años en el aire. El químico ruso no aceptó en principio tal descubrimiento, ya que esos elementos no tenían cabida en su tabla. Pero cuando, debido a su inactividad química (valencia cero), se les asignó el grupo cero, la Tabla Periódica quedó más completa.

El gran mérito de Mendeléyev consistió en pronosticar la existencia de elementos. Dejó casillas vacías para situar en ellas los elementos cuyo descubrimiento se realizaría años después. Incluso pronosticó las propiedades de algunos de ellos: el galio (Ga), al que llamó eka-aluminio por estar situado debajo del aluminio; el germanio (Ge), al que llamó eka-silicio; el escandio (Sc); y el tecnecio (Tc), que, aislado químicamente a partir de restos de un sincrotrón en 1937, se convirtió en el primer elemento producido de forma predominantemente artificial.

En todo caso, dicha ordenación presentaba algunos defectos:

- ✓ No existía en ella un lugar adecuado para el hidrógeno, pues por sus propiedades físicas o químicas podría ir con los halógenos o con los alcalinos.



**No metales:** Son unos pocos que ocupan la parte derecha del sistema periódico (excepto la última columna). Tienen tendencia a ganar electrones cuando se combinan con los metales. Sus valencias son, en general, negativas.

**Semimetales o metaloides:** Se trata de unos pocos elementos (B, Si, Ge, As, Sb, Te y Po) situados sobre una franja diagonal que separa los metales de los no metales. Sus propiedades son intermedias entre ambos.

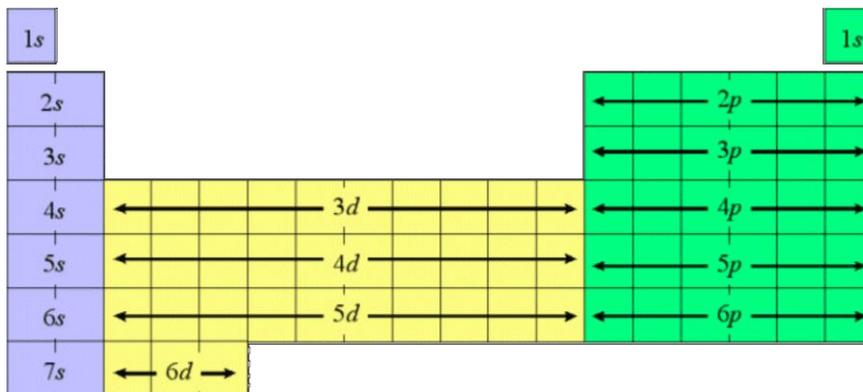
La distribución de familias de elementos en el sistema periódico es:

- **Elementos representativos**, formados por las familias de la tabla lateral, son los que forman la mayoría de los compuestos que estudiamos. Se denominan representativos por el gran cambio en las propiedades químicas que se produce al cambiar de grupo en ellos.
- **Elementos de transición o metales de transición**, formados por los grupos 3 al 12. Se sitúan en el centro del sistema periódico. Se denominan así porque la columna en la que se encuentran no determina sus propiedades químicas, sino que todos tienen propiedades muy similares.
- **Elementos de transición interna**, formados por las familias de lantánidos y actínidos, de 14 elementos cada una. Se colocan en dos filas habitualmente fuera del entorno general. También son conocidos como tierras raras.
- El **hidrógeno** queda fuera de estas consideraciones, aunque por tener un solo electrón, que está alojado en el orbital 1s, suele colocarse por esa similitud encima del grupo de los alcalinos.

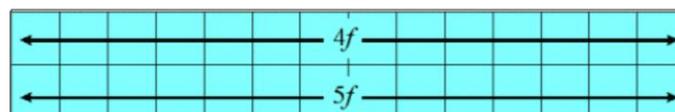
Nombre del grupo	Nº del grupo
<b>Alcalinos</b>	Grupo 1 (antiguo IA)
<b>Alcalinotérreos</b>	Grupo 2 (antiguo IIA)
<b>Térreos o boroideos</b>	Grupo 13 (antiguo IIIA)
<b>Carbonoideos</b>	Grupo 14 (antiguo IVA)
<b>Nitrogenoideos</b>	Grupo 15 (antiguo VA)
<b>Anfígenos</b>	Grupo 16 (antiguo VIA)
<b>Halógenos</b>	Grupo 17 (antiguo VIIA)
<b>Gases nobles o inertes</b>	Grupo 18 (antiguo 0)

Las propiedades químicas de los elementos, y buena parte de las físicas, dependen de los electrones del último nivel, por lo que la colocación de los elementos en la tabla periódica estará relacionada con la estructura electrónica de esa última capa, la denominada **capa de valencia**.

Si observamos el sistema periódico, veremos que todos los elementos del mismo grupo tienen el mismo número de electrones en el último nivel, es decir, idéntica configuración electrónica externa, responsable de sus propiedades químicas. También se observa que al completar un periodo pasamos a rellenar con electrones un nuevo nivel energético.



La estructura de última capa o nivel puede resumirse así:



- Alcalinos .....  $ns^1$
- Alcalinotérreos .....  $ns^2$
- Boroideos .....  $ns^2 p^1$
- Carbonoideos .....  $ns^2 p^2$
- Nitrogenoideos .....  $ns^2 p^3$
- Anfígenos .....  $ns^2 p^4$
- Halógenos .....  $ns^2 p^5$

- Gases nobles .....  $ns^2 p^6$
- Elementos de transición .....  $(n-1)d^{\text{variable}} ns^2$
- Elementos de transición interna  $(n-2)f^{\text{variable}} (n-1)d^1 ns^2$

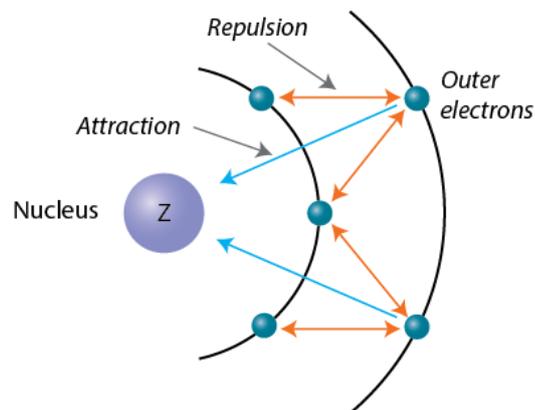


EJERCICIOS AL FINAL DEL TEMA (Apartado 9.7, en la página 65)

## 8 Variación periódica de las propiedades de los elementos

### 8.1 Apantallamiento electrónico:

Para explicar la variación periódica de las propiedades de los elementos se emplea comúnmente en química el concepto de **apantallamiento**, entendido como una atenuación en la fuerza de atracción eléctrica que sienten los electrones de la corteza debida a que los electrones más internos repelen a estos electrones corticales, haciendo que la fuerza eléctrica de atracción que hace el núcleo sobre ellos se vea disminuida, parezca menor. Es como si los electrones internos apantallaran la fuerza del núcleo. En el gráfico se ve como los 2 electrones más internos, al repeler al más exterior, hacen que la fuerza de atracción sobre él parezca más débil. Los electrones de la



misma capa externa también se repelen entre sí, pero menos que la repulsión de los más internos, por lo que se dice que estos electrones "apantallan menos". La **carga nuclear efectiva ( $Z_{ef}$ ) es la carga nuclear detectada por un electrón cuando se toman en cuenta tanto la carga nuclear real ( $Z$ ) como los efectos repulsivos (pantalla) de los demás electrones**. En general,  $Z_{ef}$  está dada por  $Z_{ef} = Z - \sigma$ , donde  $\sigma$  (sigma) es la constante de apantallamiento. La constante de apantallamiento es mayor que cero pero menor que  $Z$ . El químico teórico J.C. Slater<sup>12</sup> propuso en 1930 unas reglas semiempíricas para calcular el valor de la  $Z_{ef}$  de cada electrón. **Nosotros nos conformaremos con estimar que los electrones del mismo nivel casi no apantallan ( $\sigma \approx 0$ ) y los internos apantallan totalmente ( $\sigma \approx 1$ ).**

Así:

- **A lo largo de un período, la carga nuclear efectiva sobre el electrón más externo aumenta al aumentar  $Z$ .** La explicación tiene que ver como pasamos de un elemento a otro: añadimos un electrón diferenciador que ocupa el mismo nivel que el anterior, con lo cual apenas apantalla ( $\sigma$  casi no varia), y un protón, que incrementará  $Z$ , por lo que  $Z_{ef}$  aumentará en un período.
- **A lo largo de un grupo, la carga nuclear casi no varía al aumentar  $Z$ .** Aquí nos damos cuenta de que todos los elementos de un mismo grupo tienen idéntica configuración electrónica externa y si suponemos que los electrones interiores apantallan casi igual que un protón ( $\sigma \approx 1$  para cada electrón interno), por lo que, aunque un elemento tenga una capa interior más y los correspondientes protones, la  $Z_{ef}$  será la misma. Así, el Na tiene 11  $p^+$  y 10  $e^-$  internos, la  $Z_{ef} \approx 1$  y el K tendrá 19  $p^+$  y 18  $e^-$  internos, con  $Z_{ef} \approx 1$ .

Con estas ideas abordemos el estudio a lo largo de la tabla periódica de algunas propiedades de los elementos.

<sup>12</sup> [https://es.wikipedia.org/wiki/Reglas\\_de\\_Slater](https://es.wikipedia.org/wiki/Reglas_de_Slater). No todos los orbitales apantallan igual. Según su forma, el s apantalla más que el p, al estar el electrón con más probabilidad cerca del núcleo, simetría esférica, y éste más que el d o el f. Si ver todos los posibles casos, propone que cada electrón de la misma capa apantalla 0,30 o 0,35 mientras que los de capas más internas apantallan 0,85 o 1.

## 8.2 Radio atómico:

Habitualmente se considera que los átomos tienen forma esférica, por lo que la medida de su tamaño se puede relacionar con el radio de dicha esfera. Pero el tamaño también depende de la proximidad de los átomos vecinos (por las fuerzas electrostáticas presentes entre ellos) y de los enlaces que forme con ellos. Utilizando diversas técnicas, se obtienen las distancias internucleares a partir de las cuales podemos calcular los radios atómicos.

Se considera **radio atómico de los metales** a la mitad de su distancia internuclear. Por ejemplo, para el potasio en estado sólido, la distancia obtenida entre dos átomos vecinos en el cristal es de 4,70 Å, por lo que su radio atómico será de 2,35 Å. Algunos autores lo llaman **radio metálico**.

El **radio atómico de los no metales** se considera como la mitad de la longitud de enlace molecular. Por ejemplo, el bromo tiene como longitud de su molécula 2,22 Å, por lo que se asigna el valor de 1,11 Å para su radio atómico. Algunos autores lo llaman **radio covalente**.

También se habla de **radio iónico, como el radio de los iones**. Por difracción de rayos X en un cristal se pueden determinar las distancias internucleares. Si uno de los iones es muy pequeño (el Li en el LiI) podemos asumir que los iones I<sup>-</sup> se tocan y por tanto el radio iónico del I<sup>-</sup> sería la mitad de la distancia entre 2 núcleos de I<sup>-</sup>. Estos datos permiten deducir otros radios iónicos. He aquí una tabla con radios en pm (1 pm=10<sup>-12</sup> m; 1 Å=10<sup>-10</sup> m=100 pm). Como se ve es difícil comparar valores de radios atómicos obtenidos por métodos tan distintos<sup>13</sup>.

Li 152	Li <sup>+</sup> 60	Be 111	Be <sup>2+</sup> 31	O 62	O <sup>2-</sup> 140	F 54	F <sup>-</sup> 136
Na 186	Na <sup>+</sup> 95	Mg 160	Mg <sup>2+</sup> 65	S 104	S <sup>2-</sup> 190	Cl 99	Cl <sup>-</sup> 181
K 231	K <sup>+</sup> 133	Ca 197	Ca <sup>2+</sup> 99	Se 117	Se <sup>2-</sup> 202	Br 114	Br <sup>-</sup> 187
Rb 244	Rb <sup>+</sup> 148	Sr 215	Sr <sup>2+</sup> 113	Te 135	Te <sup>2-</sup> 222	I 133	I <sup>-</sup> 212

### Variación del radio de un átomo neutro a lo largo de la tabla periódica:

¿Cómo varía el radio atómico a lo largo de la tabla periódica? Una inspección del gráfico anterior nos indica que disminuye a medida que avanzamos en un período y aumenta al bajar en un grupo, es decir, crece hacia abajo y hacia la izquierda en la tabla periódica (esta es la tendencia, no su explicación, OJO). ¿Qué explicación podemos dar a estos hechos?

<sup>13</sup> Para los gases nobles por ejemplo, se mide el radio de Van der Waals, que se base en medir las constantes a y b de la ecuación de los gases reales o ecuación de Van de Waals:  $(p+an^2/V^2)(V-nb)=nRT$ , donde a y b son constante distintas para cada gas, el primer término indica la sobrepresión por atracción molecular y b es el volumen que ocupa N<sub>A</sub> moléculas del gas. A descontar del total V. Conocida b podemos estimar que será  $b=N_A 4/3\pi r^3$ , siendo r el radio de Van der Waals.

- A lo largo de un período, el electrón diferenciador entra en un orbital ns o np, con idéntico n° cuántico principal que el electrón diferenciador del elemento anterior, **por lo que apenas produce apantallamiento**,  $\sigma$  se mantiene casi constante, pero Z está aumentando, por lo que  $Z_{ef}$  también. **Esto hace que se produzca una pequeña contracción en el radio atómico al avanzar en el período.**
- Si descendemos en un grupo, al aumentar el período aumenta el número cuántico principal de los electrones de la última capa y como los orbitales aumentan de tamaño con n, el radio atómico crecerá. **Cuantas más capas tenga un átomo, mayor será su tamaño.** ¿Qué le ocurre a la  $Z_{ef}$ ? Como veíamos antes casi no varía al aumentar Z en el grupo por lo que como la atracción efectiva es similar, **al aumentar el número de capas aumentará el radio atómico.**

#### Comparación de un átomo neutro con sus iones:

También podemos comparar el radio iónico, que correspondería al del átomo que ha ganado o perdido electrones, con el radio del átomo neutro correspondiente, con las siguientes consideraciones:

- Los elementos que formen **iones positivos** tendrán un radio menor que **el del átomo neutro**, pues habrá una contracción de la nube electrónica propiciada por el predominio de fuerzas nucleares atractivas sobre ella (los electrones se repelen menos entre sí al haber menos que en el átomo neutro). Esta contracción será mayor a mayor carga positiva del ion. Además, **es muy común que el o los electrones arrancados supongan la última capa entera**, por lo que el ion es mucho más pequeño que el átomo neutro.
- Los elementos que **formen iones negativos** tendrán un radio mayor que **el del átomo neutro**, pues habrá una expansión de la nube electrónica propiciada por la mayor repulsión interelectrónica habiendo los mismos protones en el núcleo. Esta expansión será mayor cuanto mayor sea la carga negativa del ion.

#### Especies isoelectrónicas:

Quizás la comparación más clara que podemos hacer, desde un punto de vista puramente físico de atracciones y repulsiones eléctrica, sea el de los **átomo o iones isoelectrónicos**, es decir, aquellas especies, sean o no neutras, que tienen idéntico n° de electrones y por tanto igual configuración electrónica. En este caso, como los electrones son los mismos ( $\sigma$  igual), para comparar los radios debemos fijarnos en el aumento del Z, que producirá un aumento de la  $Z_{ef}$  haciendo que los radios disminuyan a medida que aumenta Z, independientemente de que la especie sea neutra, positiva o negativa. Así,  ${}_{8}\text{O}^{2-}$ ,  ${}_{9}\text{F}^{-}$ ,  ${}_{10}\text{Ne}$  y  ${}_{11}\text{Na}^{+}$  son especies isoelectrónicas ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ), cuyo radio va disminuyendo según aumenta Z. Así, en el caso anterior los radios son 140, 136, (131) y 95 pm, respectivamente.

### 8.3 Energía de ionización (E.I.):

**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 E.I.** Para un elemento cualquiera (A), el proceso que tiene lugar es:  $A(g) + E.I. \rightarrow A^{+}(g) + e^{-}$ .

También existen las llamadas energías de ionización sucesivas (2ª E.I., 3ª E.I....) que son las necesarias para ir quitando el 2º electrón, el 3º electrón y electrones sucesivos del átomo ya ionizado.

Estas energías son cada vez mayores y en absoluto iguales a la primera, puesto que a medida que desaparecen los electrones hay una contracción en el tamaño del ion y, por ello, se precisará más gasto energético para arrancarlos. Además, cuando cambiamos de nivel al arrancar el electrón el gasto energético será mucho más elevado pues es preciso vencer también la mayor interacción del núcleo por su mayor proximidad, siguiendo la conocida ley de

Coulomb para la atracción electrostática de cargas. Así, la 1ª E.I. del Na (electrón 3s<sup>1</sup>) es 495,8 kJ/mol y pasa a ser 4562 kJ/mol (casi 10 veces más) la 2ª E.I. (electrón 2s<sup>2</sup>), mientras que la 3ª E.I. es 6910 kJ/mol, 1,3 veces la anterior.

- Si comparamos los elementos de un mismo periodo, vemos que las **energías de ionización aumentan a medida que nos desplazamos hacia la derecha** puesto que aumenta el valor de la carga nuclear sin que varíe el orbital en el que introducimos el electrón diferenciador (de hecho disminuye el radio atómico, como vimos antes). Los electrones son atraídos con más fuerza y necesitamos aplicar más energía para arrancarlos.

También podemos justificarlo en términos de la regla del octeto, más químico que físico: Arrancar un electrón a un alcalino hace que éste adquiera la estructura electrónica de gas noble, aportándole gran estabilidad, por lo que el proceso requerirá poca energía. En cambio, arrancar un electrón a un gas noble, máximo exponente de la estabilidad química, será una tarea energéticamente muy exigente.

- **Si bajamos en un grupo observamos que decrece dicha energía de ionización**, pues el efecto de la atracción nuclear también decrece al aumentar el radio atómico, es decir, la distancia al núcleo, según lo indicado por la Ley de Coulomb.

H 1.312																	He 2.372
Li 520	Be 899											B 801	C 1.086	N 1.402	O 1.314	F 1.681	Ne 2.081
Na 497	Mg 738											Al 578	Si 786	P 1.012	S 1.000	Cl 1.251	Ar 1.521
K 419	Ca 590	Sc 631	Ti 658	V 650	Cr 653	Mn 717	Fe 759	Co 758	Ni 737	Cu 745	Zn 906	Ga 579	Ge 762	As 947	Se 941	Br 1.140	Kr 1.351
Rb 403	Sr 549	Y 616	Zr 660	Nb 664	Mo 685	Tc 702	Ru 711	Rh 720	Pd 805	Ag 731	Cd 868	In 558	Sn 709	Sb 834	Te 834	I 1.008	Xe 1.170
Cs 376	Ba 503	La 538	Hf 675	Ta 761	W 770	Re 760	Os 840	Ir 878	Pt 870	Au 890	Hg 1.007	Tl 589	Pb 716	Bi 703	Po 812	At 920	Rn 1.037

1ª energía de ionización (kJ/mol de átomos)

#### 8.4 Afinidad electrónica (A.E.)

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**. Se refiere siempre a un mol de átomos. El proceso que tiene lugar se puede representar como:  $A(g) + e^- \rightarrow A^-(g) + A.E.$

En este proceso se pueden dar dos posibilidades:

- En la mayoría de los casos el proceso es exotérmico y, por tanto, energéticamente favorable.  
Ejemplo:  $F(g) + e^- \rightarrow F^-(g) + 328 \text{ kJ/mol}$
- En otros casos es endotérmico, el elemento no desea espontáneamente adicionar ese electrón.  
Ejemplo:  $Be(g) + e^- + 240 \text{ kJ/mol} \rightarrow Be^-(g)$

Aquí también existen las afinidades electrónicas sucesivas, pero es preciso indicar que en todos los casos se requerirá un determinado aporte de energía, pues los electrones ya captados ejercen una fuerza de repulsión sobre los nuevos electrones que pudieran captarse.

Los valores experimentales obtenidos para la electroafinidad son bastante caóticos y desordenados en relación con la ordenación periódica, aunque se pueden apreciar los mismos patrones que en la energía de ionización:

- La afinidad electrónica **no tiene un comportamiento totalmente regular a lo largo de un período aunque en general aumenta con Z**. El elemento alcalino, ns<sup>1</sup>, acepta un segundo electrón en dicho orbital

desprendiendo energía, pero en el alcalino-terreo siguiente es necesario aportar energía para introducir un electrón extra, que irá a un nivel de energía  $ns^2np^1$ , rompiendo la gran estabilidad de una capa  $ns$  llena. A partir de aquí se cumple la tendencia (aumenta al aumentar  $Z$  en el mismo período) al ir pareciéndose cada vez más la configuración electrónica a la del nitroenoideos, de capa semillena y gran estabilidad,  $ns^2 np_x^1 np_y^1 np_z^1$ . Este elemento no desea el electrón extra y es necesario aportarle energía. A partir de aquí volvemos a la tendencia anterior según la configuración electrónica se acerca a la de gas noble.

En resumen, el alcalino tiene poca tendencia a tomar un electrón que no le aporta nada especial (de hecho, desea perder el que tiene) mientras que el halógeno del mismo periodo completará su octeto con el electrón extra, por lo que desprenderá una gran energía. La variación entre uno y otro es gradual a medida que avanza el período.

- **A medida que bajamos en un grupo la afinidad disminuye** porque el átomo es más grande y por tanto atrae al electrón extra con menos intensidad, liberando menos energía al capturarlo.

### 8.5 Electronegatividad (E.N.)

**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.**

Todo elemento con gran electroafinidad y potencial de ionización tendrá también alto el valor de su electronegatividad; por tanto, esta aumentará de izquierda a derecha en un periodo y disminuirá al bajar en un grupo. Esta veremos que es la escala de Mulliken, hoy día muy poco usada pero muy intuitiva.

Las electronegatividades no pueden medirse si no es de forma

comparativa entre las capacidades de los elementos. Existen varias escalas relativas:

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																

- La escala Mulliken es una escala para la electronegatividad de los elementos químicos, desarrollada por Robert S. Mulliken en 1934. Dicha escala se basa en promediar la afinidad electrónica A.E. (magnitud que puede relacionarse con la tendencia de un átomo a adquirir carga negativa) y los potenciales de ionización de sus electrones de valencia P.I. o E.I. (magnitud asociada con la facilidad, o tendencia, de un átomo a adquirir carga positiva). Las unidades empleadas son el kJ/mol:

$$c_M = \frac{A.E + P.I.}{2}$$

Su unidad sería el kJ/mol o el eV (para átomos aislados). Existe una fórmula que correlaciona esta escala con la de Pauling, que veremos ahora. Más información en: <https://goo.gl/Owbn86>

- La escala de Pauling, la más empleada, que relaciona la electronegatividad con las energías de enlace. Define la diferencia de electronegatividades entre dos elementos A y B como una relación matemática

entre la energía de enlace (o energía de disociación) de la molécula A-B y de las moléculas A-A y B-B<sup>14</sup>. Como sólo define valores relativos, diferencias de valores, para establecer una escala absoluta debe dar un valor arbitrario a un elemento. El elemento escogido fue el H, que forma enlaces covalentes con multitud de elementos, al que se asignó el valor 2,1 (posteriormente revisado a 2,2 en las tablas más modernas). Así, el flúor es el elemento más electronegativo y presenta un valor de 4,0 mientras que el cesio es el menos electronegativo al ser su valor de 0,7. Todos los demás elementos tienen un valor intermedio entre estos dos. [http://es.wikipedia.org/wiki/Escala\\_de\\_Pauling](http://es.wikipedia.org/wiki/Escala_de_Pauling)

En ambos casos podemos justificar que la electronegatividad crecerá hacia arriba y hacia la derecha en la tabla periódica si tenemos en cuenta que según nos movemos en esas direcciones el radio atómico disminuye, por los motivos antes comentados, por lo que la atracción del núcleo hacia los electrones compartidos del enlace será mayor.

### Un extra, el carácter metálico de un elemento.

Relacionado con la electronegatividad está el llamado **carácter metálico**, otra propiedad periódica. Un elemento tendrá un gran carácter metálico si tiene gran tendencia a perder los electrones y formar un enlace metálico, con todas sus propiedades (conductividad eléctrica y térmica, brillo, carácter dúctil y maleable...). Ya veremos en el próximo tema que el modelo más simple para explicar el enlace metálico conlleva que los electrones de valencia de los metales pasen a una nube electrónica deslocalizada denominada mar de electrones. Para que se puede formar esta nube con facilidad los electrones de valencia deben poder arrancarse con facilidad. Por tanto, se considerará que el **carácter metálico aumentará a medida que disminuye la energía de ionización del elemento**. Por tanto, crece hacia la izquierda en un período y hacia abajo en un grupo, siendo el más metálico el Fr. La explicación sería la misma que para la energía de ionización: El Fr es el más fácil de ionizar porque es el átomo más grande y por tanto su electrón cortical está lejos del núcleo, muy poco atraído por él (Ley de Coulomb).

EJERCICIOS AL FINAL DEL TEMA (Apartado 9.79.8 en la página 66)

## 9 EJERCICIOS PARA CLASE

### 9.1 Numero atómico. Numero másico. Isótopos. Masa atómica media

1. (231-S17) En relación con la estructura atómica:

a. Defina el concepto de isótopo. (0,5 puntos)

b. Si un isótopo de un elemento tiene el símbolo  ${}_{10}^{21}A$ , establezca el elemento químico de que se trata y el significado de los índices. (0,5 puntos)

En relación con el estado de oxidación formal de los elementos:

a. Defina el concepto de estado o número de oxidación de un elemento. (0,5 puntos)

b. Determine, justificándolo, el estado de oxidación formal de los elementos químicos que forman parte de las especies siguientes: O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. (1,0 puntos)

2.- (47-J09) El vanadio, de número atómico 23, se encuentra en la naturaleza formando dos isótopos con masas iguales a 50 y 51 uma.

a. Determinar el número de neutrones y de protones que tiene cada uno de los isótopos. (0,6 puntos)

<sup>14</sup> La diferencia de electronegatividad entre el átomo A y el B se define como:

$$E.N.(A) - E.N.(B) = (eV)^{-1/2} \sqrt{E_{\text{disociación}}(A-B) - [E_{\text{disociación}}(A-A) + E_{\text{disociación}}(B-B)]/2}$$

Donde las E<sub>disociación</sub> son las energías de disociación, de ruptura del enlace, de los enlaces A-B, A-A y B-B, expresadas en electronvoltios (eV). Para que el resultado sea adimensional se ha añadido el (eV)<sup>-1/2</sup>. Por ejemplo, la diferencia de electronegatividad entre el hidrógeno y el bromo es 0,73 (energías de disociación: H-Br, 3,79 eV; H-H, 4,52 eV; Br-Br 2,00 eV)

- b. Escribir la configuración electrónica del vanadio. (0,6 puntos)  
 c. Calcular la abundancia relativa de los dos isótopos si la masa atómica, que aparece en las tablas periódicas, del vanadio es igual a 50,94 uma. (0,8 puntos)

## 9.2 Hipótesis cuántica. Efecto fotoeléctrico

- 3.- (MGE1) 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?

*S:  $1,2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ , Ultravioleta,  $10^{10}$  átomos*

- 4.- (MGE2) La energía necesaria para arrancar un electrón de cierto metal es de  $8,2 \cdot 10^{-19}$  J. ¿Causarla fotoemisión de electrones una radiación de longitud de onda de 2 000 Å? En caso afirmativo, calcula la energía cinética con la que saldría ese electrón.

*S:  $9,9 \cdot 10^{-19}$  J, si,  $1,7 \cdot 10^{-19}$  J*

- 5.- (MGA1) La longitud de onda de un fotón de luz roja es  $6,5 \cdot 10^{-7}$  m. Calcula su frecuencia y número de ondas. ¿Qué energía tendrían 3 moles de fotones de luz roja?

- 6.- (MGA2) Un elemento emite una energía de 20 eV tras ser calentado. ¿Cuál es la frecuencia, la longitud de onda y la zona del espectro a las que corresponde dicha radiación?

- 7.- (MGA3) Cuando se ilumina la superficie de un cierto metal con una luz de 1500 Å de longitud de onda, emite electrones con una energía cinética de 3 eV. ¿Cuál es el valor de la frecuencia umbral de este metal?

- 8.- (MGE3) El cátodo de una célula fotoeléctrica se ilumina simultáneamente con dos radiaciones monocromáticas:  $\lambda_1 = 228$  nm y  $\lambda_2 = 524$  nm. El trabajo de extracción de un electrón de este cátodo es  $W = 3,4$  eV. ¿Cuál de las radiaciones produce efecto fotoeléctrico? ¿Cómo variar la velocidad de salida de los electrones al duplicar la intensidad de la radiación luminosa incidente?

## 9.3 Espectros de emisión. Series espectrales del hidrógeno

- 9.- (MGE4) Indica qué línea de la serie de Lyman aparece a una longitud de onda de 103 nm.

*S: segunda línea*

## 9.4 Modelo atómico de Bohr. Explicación de los espectros atómicos

- 10.- (MGE5) El electrón excitado del átomo de hidrógeno vuelve a su estado fundamental tras emitir un fotón cuya longitud de onda es de 1250 Å. Calcula la diferencia energética en eV entre los niveles de movimiento del electrón.

*S: 9,9 eV*

- 11.- (MGE6) Calcula la energía de ionización del átomo de hidrógeno siguiendo la teoría de Bohr.

*S: 1320 kJ/mol*

- 12.- (MGE7) El átomo de Bohr emite un fotón de 10,2 eV al pasar su electrón de un estado excitado al fundamental cuya energía es de -13,6 eV. Indica cuál era ese estado excitado.

*S: n=2*

- 13.- (MGA4) Calcula el radio y la energía de la primera órbita del electrón siguiendo el modelo de Bohr.

- 14.- (MGA5) Calcula la variación de energía que experimenta el electrón del átomo de hidrógeno cuando pasa del primer al cuarto nivel. ¿Esta energía es absorbida o emitida?

- 15.- (MGA6) Indica el máximo número de líneas que se pueden observar en un espectro de emisión si los saltos entre niveles posibles fueran entre los niveles  $n = 1$  y  $n = 3$ .

- 16.- (MGA7) Se ha observado que los átomos de hidrógeno en su estado natural son capaces de absorber radiación ultra-violeta de 1216 Å. ¿A qué transición electrónica corresponde esta absorción?

- 17.- (MGA8) Un electrón de un átomo de hidrógeno salta desde el estado excitado de un nivel de energía de número cuántico principal  $n = 3$  a otro de  $n = 1$ . Calcula la energía y la frecuencia de la radiación emitida, expresadas en  $\text{kJ mol}^{-1}$  y en Hz, respectivamente.

### 9.5 Mecánica cuántica. Hipótesis de De Broglie. Principio de incertidumbre de Heisenberg.

- 18.- (MGE8) Calcula la longitud de onda de un neutrón emitido en un proceso de fisión, si su energía es de 0,16 eV. Si la partícula emitida fuera otra de masa mayor, ¿cómo sería su longitud de onda? (masa del neutrón =  $1,67 \cdot 10^{-27}$  kg).

$$S: 2,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}, 7,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

- 19.- Calcule la longitud de onda de la "partícula" en los siguientes dos casos: a) El servicio más rápido en el tenis es de unos 240 km/h o 68 m/s. Calcule la longitud de onda asociada a una pelota de tenis de  $6,0 \cdot 10^{-2}$  kg que viaja a esta rapidez. b) Calcule la longitud de onda asociada a un electrón ( $9,1094 \cdot 10^{-31}$  kg) que se desplaza a 68 m/s.

$$S: 1,6 \cdot 10^{-34} \text{ m (indetectable, el radio atómico es } \approx 10^{-10} \text{ m)} \text{ y } 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m (infrarojo)}$$

### 9.6 Orbitales atómicos. Números cuánticos. Configuraciones electrónicas.

- 20.- (MGA9) Indica todas las posibles combinaciones de números cuánticos que se pueden presentar en el nivel  $n=4$ .
- 21.- (MGA11) Escribe la combinación de números cuánticos correspondientes a:  
a) un electrón 5p. b) un electrón 3d. c) un electrón 1s. d) un electrón 4f.
- 22.- (MGE9) Responde, razonadamente, a las siguientes preguntas:  
a) ¿La ecuación matemática que representa la función de onda  $\psi$  se corresponde con el orbital atómico?  
b) Indica, justificando brevemente la respuesta, si es válida la siguiente combinación de números cuánticos: (3, 0, -1, +1/2).  
c) Indica los números cuánticos (n, l, m, s) de todos los electrones que pueden encontrarse en un orbital 5p.
- $$S: |\psi|^2 \text{ es la probabilidad; b) no; c) } (5,1,0, \pm 1/2), (5,1,1, \pm 1/2) \text{ y } (5,1,-1, \pm 1/2)$$
- 23.- (MGA12) Dados los siguientes grupos de números cuánticos: (3, 2, 0); (2, 3, 0); (3, 3, 2) (3, 0, 0); (2, -1, 1); (4, 2, 0). Indica: a) cuáles no son permitidos y por qué. b) los orbitales atómicos de los grupos cuyos números cuánticos sean posibles.
- 24.- (MGA13) Indica los números cuánticos de los siguientes orbitales y ordénalos en forma creciente de energías: 4f, 3d, 5s, 4p.
- 25.- (MGA14) Responde razonadamente: a) ¿Los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  tienen la misma energía? b) ¿Por qué el número de orbitales d es 5?
- 26.- (MGAE10) Dadas las siguientes configuraciones electrónicas:  $1s^2 2s^2$ ;  $1s^2 2s^2 2p^6$ ;  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ , indica: ¿a qué átomos neutros corresponden?, ¿a qué iones monopositivos?, ¿a qué iones mononegativos?

$$S: \text{Be, Ne y S; B}^+, \text{Na}^+ \text{ y Cl}^-; \text{Li, F y P}$$

- 27.- (MGA15) Responde, razonadamente, a las siguientes preguntas:  
a) Escribe las configuraciones electrónicas del átomo e iones siguientes: Al ( $Z = 13$ );  $\text{Na}^+$  ( $Z = 11$ );  $\text{O}^{2-}$  ( $Z = 8$ ).  
b) ¿Cuál o cuáles tienen electrones desapareados?
- 28.- (MGA16) Indica los números cuánticos de los siguientes orbitales y ordénalos en forma creciente de energías: 4f, 3d, 5s, 4p.
- 29.- (9-J07) Conteste razonadamente a los siguientes apartados:  
a) Escriba las configuraciones electrónicas en su estado fundamental de: nitrógeno ( $Z = 7$ ), magnesio ( $Z = 12$ ), ión hierro (III) ( $Z = 26$ ). (1 punto)  
b) Enuncie el Principio de máxima multiplicidad de Hund. (0,5 puntos)  
c) Indique los electrones desapareados que existen en cada uno de los átomos e iones del primero de los apartados. (0,5 puntos)
30. (236-S17) a. Enuncie el Principio de exclusión de Pauli (0,5 puntos)  
b. ¿Qué define cada conjunto de números cuánticos n, l y  $m_l$ ? Razonando la respuesta deduzca si puede existir, en un átomo, más de un electrón con los números cuánticos:  $n = 2$ ,  $l = 1$  y  $m_l = 0$ . (0,5 puntos)  
c. ¿Cuántos electrones, como máximo, puede tener un átomo con los siguientes valores de los números cuánticos  $n = 3$  y  $l = 2$ ? ¿Qué define cada conjunto de números cuánticos n y l? (0,5 puntos)  
d. Enuncie el Principio de máxima multiplicidad de Hund e indique los electrones desapareados que existen en cada uno de los átomos e iones siguientes: nitrógeno, magnesio, catión hierro (III). (1,0 punto)
- $$S: \text{b) orbital, } 2 \text{ e}^-; \text{ c) } \approx 10 \text{ e}^- \text{ Subcapa. D) } 3, 0 \text{ y } 3$$

- 31. (241-J18)** Para las siguientes configuraciones electrónicas de átomos neutros:  
 i)  $1s^2 2s^2$       ii)  $1s^1 2s^1$       iii)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^8 4s^1$       iv)  $1s^2 2s^2 3s^1$       v)  $1s^2 2s^2 2p^6 2d^2$   
**a.** ¿Cuáles representan un estado fundamental, cuáles un estado excitado y cuáles son imposibles? (Hasta 1,5 puntos)  
**b.** Indique a qué átomo pertenecen las configuraciones que no son imposibles. (Hasta 0,6 puntos)  
**c.** Podemos representar un isótopo como  ${}^A_Z X$ . Explique esta simbología. (Hasta 0,4 puntos)  
**S: i) fundamental, Be ii) y iv) excitados, He\* y B\* y iii) y v) imposibles**
- 32.- (206-J16)** Un conjunto de orbitales determinado se define con los números cuánticos  $n = 3$  y  $l = 2$ .  
**a.** ¿Cuál es el nombre de esos orbitales atómicos? (0,5 puntos)  
**b.** ¿Cuántos orbitales hay en ese conjunto? (0,5 puntos)  
**c.** Escriba todos los valores permitidos de  $m_l$ . (0,5 puntos)  
**d.** Escriba un grupo de números cuánticos que describa un electrón en un orbital atómico 5s. (0,5 puntos)
- 33.- (39-S08)** En relación con los números cuánticos:  
**a)** Defina el principio de exclusión de Pauli. (0,6 puntos)  
**b)** ¿Que define cada conjunto de números cuánticos  $n$ ,  $l$  y  $m_l$ ? Razonando la respuesta deduzca si pueden existir, en un átomo, más de un electrón con los siguientes números cuánticos:  
 $n = 2$ ,  $l = 1$  y  $m_l = 0$ . (0,7 puntos)  
**c)** En un átomo cuántos electrones, como máximo, pueden tener los siguientes valores de los números cuánticos  $n = 3$  y  $l = 2$ ? ¿Que define cada conjunto de números cuánticos  $n$  y  $l$ ? (0,7 puntos)
- 34.- (54-S09)** En relación con los números cuánticos:  
**a.** Defina los números cuánticos, su significado y posibles valores. (1,6 puntos)  
**b.** Deduzca que valores de  $n$ ,  $l$  y  $m$  puede tener cada orbital de la subcapa "5d" (0,4 puntos)
- 35.- (57-S09)** Dados los elementos A, B y C de números atómicos 19, 13 y 35, respectivamente, indique justificándolo:  
**a.** La configuración electrónica ordenada de cada uno de ellos. (0,6 puntos)  
**b.** La naturaleza de los enlaces de los compuestos que responden a: A-C; B-B; C-C. (0,9 puntos)  
**c.** Enuncie el principio de máxima multiplicidad de Hund. (0,5 puntos)
- 36.- (67-J10)** Responda razonadamente las siguientes cuestiones:  
**a)** ¿Es posible que los números cuánticos para un electrón situado en un orbital 2p sean  $(2, 0, 0, 1/2)$ ? (0,4 puntos).  
**b)** Indique dos posibles combinaciones de números cuánticos, por elemento, para el electrón de valencia de los átomos de Na y K. (0,8 puntos). **c)** Defina momento dipolar de enlace y momento dipolar de una molécula. Explique cada caso con un ejemplo. (0,8 puntos).
- 37.- (99-SE10)** Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:  
**a.** Escriba la configuración electrónica, completa y ordenada, de los siguientes átomos o iones: Al,  $Na^+$  y  $O^{2-}$ . (1,2 puntos).  
**b.** Deduzca cuáles de las especies anteriores son isoelectrónicas. (0,4 puntos).  
**c.** Indique cuál de ellos tiene electrones desapareados y qué valores pueden tener los números cuánticos del electrón más externo. (0,4 puntos).
- 38.- (101-J11)** En los siguientes átomos: Be, O, Al y Ni.  
**a)** Escriba su configuración electrónica ordenada. (0,8 puntos)  
**b)** Escriba para cada uno, los cuatro números cuánticos de su electrón diferenciador. (Electrón que le diferencia del átomo de número atómico anterior). (0,8 puntos)  
**c)** ¿Cuántos electrones de valencia tiene cada uno? (0,4 puntos)

## 9.7 Tabla periódica de los elementos

- 39.- (MGE11)** Dadas las configuraciones electrónicas siguientes:  
**a)** Elemento A:  $1s^2 2s^2 2p^5$   
**b)** Elemento B:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$   
**c)** Elemento 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.
- 40.- (MGE12)** Los elementos que se designan con las letras A, B, C, D y E (no se trata de sus símbolos químicos) ocupan las posiciones que se indican en la siguiente tabla periódica vacía:

	A														B		
															C	D	
E																	

Escribe las configuraciones electrónicas de dichos elementos indicando el nombre del grupo del sistema periódico al que pertenecen.

41.- (MGA18) Cuatro elementos tienen de números atómicos: 2, 11, 17 y 25. Indica:

- El grupo y el periodo al que pertenecen.
- Cuáles son metales y cuáles no metales.

### 9.8 Propiedades periódicas.

42.- (MGE13) Las primeras energías de ionización (en eV/átomo) para una serie de átomos consecutivos en el sistema periódico son: 10,5; 11,8; 13,0; 15,8; 4,3; 6, 1. Indica cuál de ellos será un antígeno, cuál un halógeno y cuál un alcalino.

43.- (MGA19) Explica razonadamente por qué para el calcio la diferencia entre la segunda y tercera energía de ionización es mucho mayor que la que existe entre la tercera y la cuarta.

44.- (MGA20) Razona cuál de ambas se corresponde con la ordenación en función de sus radios iónicos: a)  $\text{Be}^{2+} < \text{Li}^+ < \text{F}^- < \text{N}^{3-}$  y b)  $\text{Li}^+ < \text{Be}^{2+} < \text{N}^{3-} < \text{F}^-$ . Ordena de mayor a menor los radios de los elementos de que proceden.

45. (246-J18) Conteste las siguientes cuestiones:

- Defina afinidad electrónica de un elemento e indique cuál tiene mayor afinidad electrónica el átomo de cloro, Cl, o el de azufre, S. (Hasta 1,0 puntos)
- Indique razonadamente cuál sería más estable, el ion  $\text{S}^{2-}$  o el  $\text{Cl}^{2-}$ . (Hasta 1,5 puntos)

46. (221-J17) Responda a las siguientes cuestiones:

- Defina afinidad electrónica y electronegatividad. (1,0 puntos)
- Ordene razonadamente los elementos C, F y Li según los valores crecientes de su afinidad electrónica y de su electronegatividad. (1,0 puntos)
- Especifique los números cuánticos del electrón diferenciador del átomo de Li. (0,5 puntos)

47. (181-J15) Dados los elementos Li, Be, N, O y F, responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- ¿Cuál es el de mayor energía de ionización? (0,5 puntos)
- ¿Cuál es el de mayor carácter metálico? (0,5 puntos)
- ¿Cuál es el de menor afinidad electrónica? (0,5 puntos)
- Entre el átomo de F y el ion  $\text{F}^-$ , ¿cuál es el de mayor radio? (0,5 puntos)

**S: F; Li; Li (en realidad Be); El  $\text{F}^-$  es mayor**

48.- (191-S15) En relación con la energía de ionización, I:

- Definición y unidades en las que se expresa. (0,8 puntos)
- Variación periódica de los valores de I. (0,8 puntos)
- Razone cuáles son los elementos del segundo periodo con mayor y menor energía de ionización. (0,4 puntos)

49.- (28-J08) Para los elementos químicos cuyos números atómicos son: 11, 14, 35, 38 y 54.

- Escriba su estructura electrónica. (1,0 puntos)
- Conteste a las siguientes cuestiones:
  - ¿A qué grupo del sistema periódico pertenece cada elemento? (0,25 puntos)
  - ¿Qué estados de oxidación serán los más frecuentes? (0,25 puntos)
  - ¿Cuáles son metales y cuáles no metales? (0,25 puntos)
  - ¿Cuál es el elemento más electropositivo y cuál es el más electronegativo? (0,25 puntos)

50.- (61-J10) Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- Defina radio iónico, radio atómico, electronegatividad y afinidad electrónica. (1,2 puntos).
- Dadas las siguientes configuraciones electrónicas más externas: i)  $ns^1$ ; ii)  $ns^2np^1$ ; iii)  $ns^2np^3$ ; iv)  $ns^2np^6$ . Identifique el grupo y el nombre de todos los átomos que puedan tener esa configuración. (0,8 puntos).

51.- (72-JE10) Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- Indique para los siguientes pares de iones cuál es el de mayor radio:  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ . (1,2 puntos).
- Defina electronegatividad y energía de ionización. (0,8 puntos).

- 52.- (17-S07) Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
- De los siguientes elementos: Na, K, Ca y Mg ¿Cuál es el que presenta una mayor energía de ionización? (0,6 puntos)
  - ¿Cuál de los siguientes elementos, Ar, I, Li, Cl y Br, presenta un valor más elevado en su segunda energía de ionización? (0,6 puntos)
  - Coloque las siguientes especies en orden creciente de sus radios iónicos: Cl<sup>-</sup>; K<sup>+</sup>; Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>. (0,8 puntos)
- 53.- (53-S09) En relación con la energía de ionización:
- Defina la primera energía de ionización. (0,7 puntos)
  - Que grupo de la tabla periódica es el más estable respecto a la pérdida de un electrón. Justifique la respuesta. (0,7 puntos)
  - Escriba claramente los nombres y los símbolos de los elementos que constituyen el grupo deducido en el apartado b. (0,6 puntos)
- 54.- (88-S10) Responda a las preguntas siguientes:
- Escriba las configuraciones electrónicas de los iones Cl<sup>-</sup> y K<sup>+</sup>. (0,6 puntos).
  - Razone cuál de los dos iones tiene mayor radio. (0,7 puntos).
  - Razone cuál de los dos elementos, cloro y potasio, tiene mayor energía de ionización. (0,7 puntos).
- 55.- (95-SE10) Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
- Defina el concepto de energía de ionización de un elemento. (0,6 puntos).
  - Justifique por qué la primera energía de ionización disminuye al bajar en un grupo de la tabla periódica. (0,7 puntos).
  - Ordene de mayor a menor la energía de ionización de los elementos cloro, argón y potasio. (0,7 puntos).
- 56.- (112-S11) Tomando como ejemplo los elementos del 2º período analice razonadamente, en función del aumento del número atómico:
- La variación del radio atómico. (1,0 puntos)
  - La variación de la primera energía de ionización. (1,0 puntos)
- 57.- (126-J12) Conteste razonadamente las siguientes cuestiones:
- Ordene los siguientes átomos en orden decreciente de su radio atómico: sodio, aluminio, fósforo, flúor, calcio y magnesio. (0,7 puntos)
  - Ordene los siguientes iones en orden creciente de su radio iónico; N<sup>3-</sup>, Na<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, O<sup>2-</sup>. (0,6 puntos)
  - Ordene los siguientes átomos en orden creciente respecto a su primera energía de ionización; sodio, aluminio, azufre, flúor y cesio. (0,7 puntos)
- 58.- (136-S12) Responda razonadamente las siguientes cuestiones:
- Ordene de menor a mayor tamaño las siguientes especies químicas: Na<sup>+</sup>, Ne, O<sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup> y F<sup>-</sup>. (1,0 puntos)
  - Defina primera energía de ionización y asigne los siguientes valores expresados en kJ/mol: 496; 738; 1314 y 1681 a los elementos F, Mg, Na y O. (1,0 puntos)
- 59.- (146-J13) Dados los elementos: N, F, Na, Si, cuyos números másicos son 14, 19, 23 y 28 respectivamente:
- Escriba su configuración electrónica ordenada. (0,8 puntos)
  - Indique el número de protones, neutrones y electrones de cada uno. (0,4 puntos)
  - Ordénelos de menor a mayor electronegatividad, razonando la respuesta. (0,4 puntos)
  - Ordénelos de menor a mayor radio atómico, razonando la respuesta. (0,4 puntos)
- 60.- (166-J14) Responda las siguientes cuestiones:
- Escriba la configuración electrónica ordenada de un átomo de estroncio (<sup>38</sup>Sr) en su estado fundamental. (0,5 puntos)
  - Explique qué ión tiene tendencia a formar este elemento. (0,5 puntos)
  - Compare el tamaño del átomo con el del ión. Explique cuál tiene mayor radio. (0,5 puntos)
  - Explique si la energía de ionización del estroncio es mayor o menor que la del calcio. (0,5 puntos)
- 61.- (171-S14) Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
- Escriba la configuración electrónica ordenada del As. (0,2 puntos)
  - Para el átomo de As, ¿cuántos electrones hay con números cuánticos l = 1 y m = +1? ¿Y con l = 0 y s = +1/2? (0,8 puntos)
  - Los iones H<sup>-</sup> y Li<sup>+</sup> son isoelectrónicos pero el ión H<sup>-</sup> es mucho más grande que el ión Li<sup>+</sup>. Explique la causa de esta diferencia. ¿Cuál sería el tamaño relativo del He frente a las citadas especies iónicas? ¿Por qué? (1,0 puntos)