

## Capítulo 7

# Teoría Cuántica Y La Estructura Electrónica De Los Átomos

### Introducción

En el capítulo 2 se aprendió que un átomo está formado por un núcleo que contiene protones y neutrones, con electrones que se mueven a cierta distancia de él. Aunque esta descripción es en esencia correcta, no explica en forma detallada las propiedades atómicas. El comportamiento de los átomos individuales no se parece a nada de lo que se conoce en el mundo macroscópico. Esto llevó a los científicos a desarrollar una nueva rama de la física, a la que denominaron teoría cuántica, para explicar el comportamiento de estas partículas submicroscópicas.

La teoría cuántica permite predecir y entender el crucial papel que los electrones desempeñan en la química. En cierto sentido, estudiar a los átomos significa plantear las siguientes preguntas:

1. ¿cuántos electrones hay en un determinado átomo?
2. ¿que energía tienen los electrones individuales?
3. ¿en qué parte del átomo se pueden localizar los electrones?

Las respuestas a estas preguntas tienen una relación directa con el comportamiento de todas las sustancias en las reacciones químicas, y la historia de la búsqueda de estas respuestas ofrece un marco fascinante para la presente discusión.

#### 7.1 De La Física Clásica A La Teoría Cuántica

#### 7.2 El Efecto Fotoeléctrico

#### 7.3 Teoría De Bohr Del Átomo De Hidrógeno

#### 7.4 La Naturaleza Dual Del Electrón

#### 7.5 Mecánica Cuántica

#### 7.6 Los Números Cuánticos

#### 7.7 Orbitales Atómicos

#### 7.8 Configuración Electrónica

#### 7.9 El Principio De Construcción

### 7.1 De La Física Clásica A La Teoría Cuántica

Los primeros intentos de los físicos del siglo XIX para entender a los átomos y las moléculas tuvieron un éxito muy limitado. Al suponer que las moléculas se comportan como pelotas que rebotan, los físicos fueron capaces de predecir y explicar algunos fenómenos macroscópicos, como la presión que ejercen los gases. Sin embargo, este modelo no explicaba la estabilidad de las moléculas, es decir, no podía explicar las fuerzas que mantienen unidos a los átomos. Pasó mucho tiempo antes de que se descubriera —y aún más para que se aceptara— que las propiedades de los átomos y de las moléculas no están gobernadas por las mismas leyes físicas que se aplican a objetos más grandes.

En 1900 se inició una nueva era en la física con un joven físico alemán llamado Max Planck.<sup>1</sup> Mientras analizaba los datos de la radiación emitida por sólidos calentados a distintas temperaturas, Planck descubrió que los átomos y las moléculas emiten energía sólo en cantidades discretas o cuantadas. Los físicos siempre habían supuesto que la energía era continua y que en el proceso de radiación se podía liberar cualquier cantidad de energía. La teoría cuántica de Planck revolucionó la física y, de hecho, la serie de investigaciones que siguieron modificó para siempre nuestro concepto de la naturaleza.

### Propiedades De Las Ondas

Para entender la teoría cuántica de Planck, se debe tener cierto conocimiento de la naturaleza de las ondas. Una onda se puede considerar como una perturbación vibracional por medio de la cual se transmite la energía. Las propiedades fundamentales de una onda se ilustran con un tipo de ondas muy común: las ondas de agua, las cuales se forman por la diferencia de presiones en varias regiones de la superficie del agua. En la figura 7.1 se muestra una gaviota flotando en el océano. Si se observa con cuidado la manera en que el movimiento de la onda de agua altera el movimiento de la gaviota, se puede ver que la onda es periódica, es decir, se repite a intervalos regulares.

Las ondas se caracterizan por su longitud, amplitud y frecuencia (figura 7.2). La longitud de onda  $\lambda$  (lambda) es la distancia entre puntos idénticos en ondas sucesivas. La frecuencia  $\nu$  (nu) es el número de ondas que pasan por un punto particular en un segundo. En la figura 7.1, la frecuencia corresponde al número de veces por segundo que la gaviota completa un ciclo con movimientos ascendente y descendente. La amplitud es la distancia vertical de la línea media de la onda a la cresta o al valle.

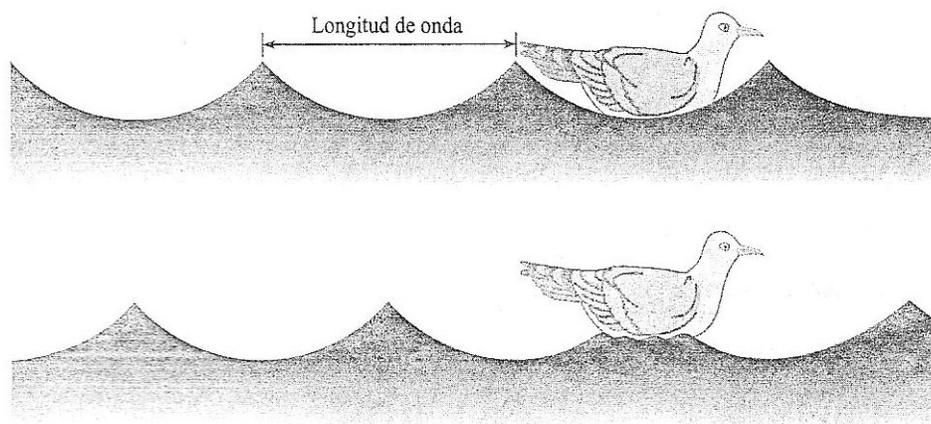


FIGURA 7.1 Propiedades de las ondas de agua. La distancia entre puntos correspondientes de las ondas sucesivas se denomina longitud de onda, y el número de veces que la gaviota sube por unidad de tiempo se conoce como frecuencia. Se supone que la gaviota no se esfuerza por moverse, sino que sólo se deja llevar por la onda que pasa de izquierda a derecha.

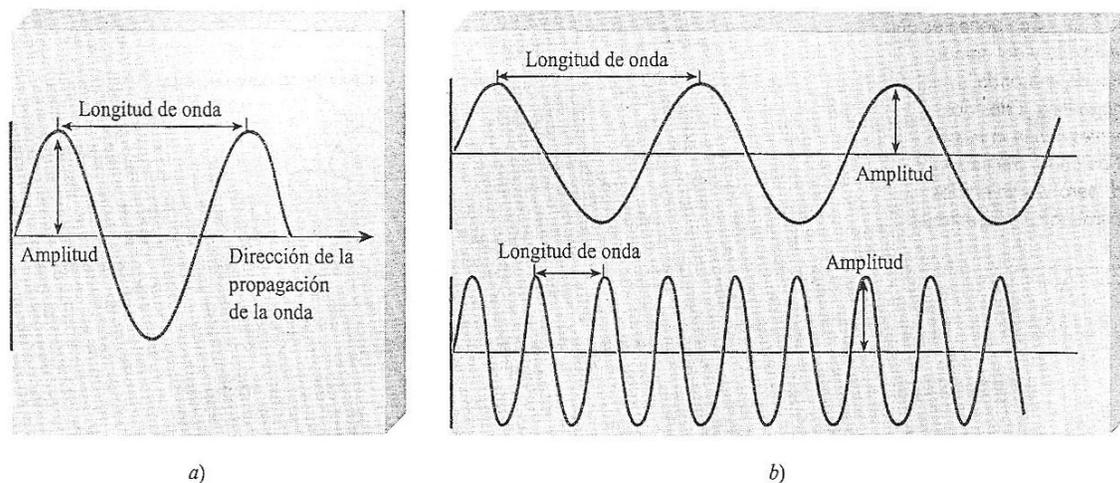


FIGURA 7.2 a) Longitud de onda y amplitud. b) Dos ondas que tienen diferentes longitudes de onda y frecuencias. La longitud de onda de la onda superior es tres veces mayor que la de la onda inferior, pero su frecuencia es de sólo un tercio de la onda inferior. Ambas ondas tienen la misma amplitud.

Otra característica importante de las ondas es su velocidad, la cual depende del tipo de onda y del medio por el que viaja (por ejemplo, aire, agua o vacío). La velocidad ( $u$ ) de la onda es el producto de su longitud de onda por su frecuencia:

$$u = \lambda \nu \quad (7.1)$$

La "sensibilidad" inherente de la ecuación (7.1) se manifiesta al analizar las dimensiones de los tres términos. La longitud de onda ( $\lambda$ ) expresa la longitud de una onda o la distancia/ onda. La frecuencia ( $\nu$ ) indica el número de estas ondas que pasan por cualquier punto de referencia por unidad de tiempo, es decir, ondas/tiempo. De esta manera, el producto de estos términos tiene unidades de distancia/tiempo, es decir, de velocidad:

$$\frac{\text{dis tan cia}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{dis tan cia}}{\text{onda}} \times \frac{\text{ondas}}{\text{tiempo}}$$

La longitud de onda se expresa en metros, centímetros o nanómetros, y la frecuencia se mide en hertz (Hz), donde

$$1 \text{ Hz} = 1 \text{ ciclo/s}$$

La palabra "ciclo" se puede omitir, de modo que la frecuencia se expresa, por ejemplo, como 25/s (que se lee como "25 por segundo").

### Ejemplo 7.1

Calcule la velocidad de una onda cuya longitud de onda y frecuencia son 17.4 cm y 87.4 Hz, respectivamente.

Respuesta De la ecuación (7.1),

$$\begin{aligned} u &= 17.4\text{cm} \times 87.4\text{Hz} \\ &= 17.4 \text{ cm} \times 87.4/\text{s} \\ &= 1.52 \times 10^3 \text{ cm/s} \end{aligned}$$

### Ejercicio De Práctica

Calcule la frecuencia (en Hz) de una onda cuya velocidad y longitud de onda son 713 m/s y 1.14 m, respectivamente.

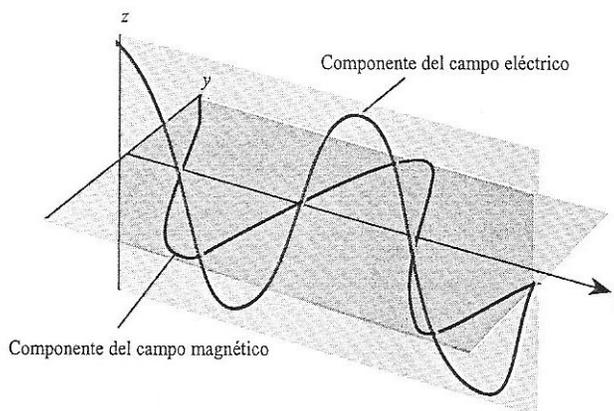


FIGURA 7.3 Componentes del campo eléctrico y del campo magnético de una onda electromagnética. Estos dos componentes tienen la misma longitud de onda, frecuencia y amplitud, pero vibran en dos planos perpendiculares entre sí.

### Radiación Electromagnética

Existen muchas clases de ondas, como las de agua, de sonido y de luz. En 1873, James Clerk Maxwell propuso que la luz visible está formada por ondas electromagnéticas. De acuerdo con la teoría de Maxwell, una onda electromagnética tiene un componente de campo eléctrico y otro de campo magnético. Estos dos componentes tienen la misma longitud de onda y frecuencia y, por lo tanto, la misma velocidad; sin embargo, viajan en planos mutuamente perpendiculares (figura 7.3). La trascendencia de la teoría de Maxwell estriba en que proporciona una descripción matemática del comportamiento general de la luz. En particular, este modelo describe con exactitud cómo se puede propagar la energía en forma de radiación por el espacio en forma de vibración de campos eléctrico y magnético. La radiación electromagnética es la emisión y transmisión de energía en forma de ondas electromagnéticas.

Las ondas electromagnéticas viajan en el vacío a  $3.00 \times 10^8$  m/s, o 186000 millas por segundo. Esta velocidad difiere de un medio a otro, pero no lo suficiente para alterar de manera significativa los cálculos. Por convención, se utiliza el símbolo  $c$  para la velocidad de las ondas electromagnéticas o, como comúnmente se llama, la velocidad de la luz. En general; la longitud de onda de las ondas electromagnéticas se expresa en nanómetros (nm).

### Ejemplo 7.2

La longitud de onda de la luz verde de un semáforo se sitúa alrededor de 522 nm. ¿Cuál es la frecuencia de esta radiación?

Respuesta Si en la ecuación (7.1) se despeja  $v$  y se sustituye  $u$  por  $c$ , porque se trabaja con ondas electromagnéticas, se tiene

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

Recuerde que  $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$  (véase la tabla 1.3) y que  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$ , por lo tanto, se escribe

$$v = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{522 \text{ nm} \times \frac{1 \times 10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}}} = 5.75 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

Comentario Entonces,  $5.75 \times 10^{14}$  ondas pasan por un punto fijo cada segundo. Esta frecuencia tan elevada es congruente con la enorme velocidad de la luz.

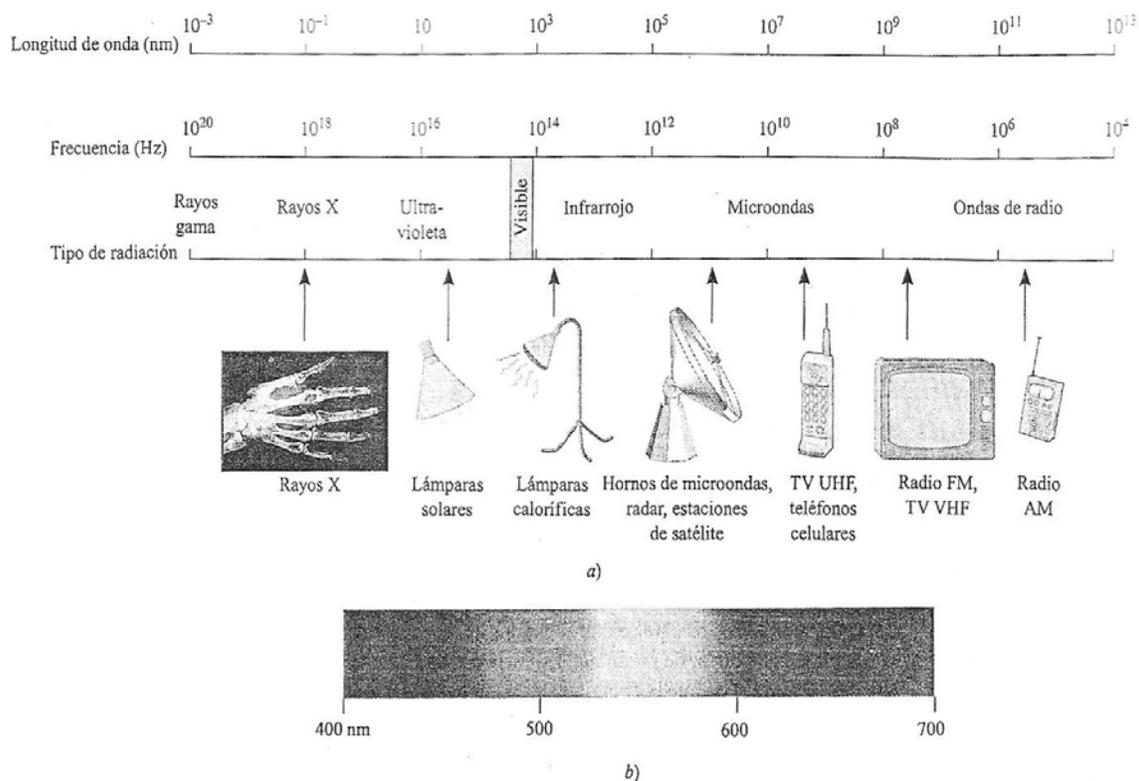


FIGURA 7.4 a) Tipos de radiación electromagnética. Los rayos gama tienen la longitud de onda más corta y la frecuencia más alta; las ondas de radio tienen la longitud de onda más larga y la frecuencia más baja. Cada tipo de radiación se dispersa en un intervalo específico de longitudes de onda (y frecuencias). b) La luz visible corresponde al intervalo de longitudes de onda desde 400 nm (violeta) a 700 nm (rojo). (Véase sección a color, pág. 10.)

## Ejercicio De Práctica

¿Cuál es la longitud de onda (en metros) de una onda electromagnética cuya frecuencia es  $3.64 \times 10^7 \text{ Hz}$ ?

La figura 7.4 muestra diversos tipos de radiación electromagnética, las cuales tienen distintas longitudes de onda y frecuencia. Las ondas largas de radio se emiten por medio de grandes antenas, como las que emplean las radiodifusoras. Las ondas de luz visible, más cortas, se producen por el movimiento de electrones dentro de los átomos y las moléculas. Las ondas más cortas, que también tienen la frecuencia más alta, se asocian a los rayos ( $\gamma$ ) que se producen por cambios en el núcleo del átomo (véase el capítulo 2). Como se verá en seguida, cuanto mayor sea la frecuencia más energética será la radiación. Por lo tanto, la radiación ultravioleta, los rayos X y los rayos  $\gamma$  son radiaciones de alta energía.

### Teoría Cuántica De Planck

Los sólidos, cuando se calientan, emiten radiación electromagnética que abarca una gran gama de longitudes de onda. La luz rojiza tenue de un calentador eléctrico y la luz blanca brillante de una lámpara de tungsteno son ejemplos de radiación proveniente de sólidos calentados.

Las mediciones hechas en la última parte del siglo XIX demostraron que la cantidad de energía radiante emitida por un objeto a cierta temperatura depende de su longitud de onda. Los intentos por explicar esta dependencia en función de la teoría ondulatoria establecida y de las leyes de la termodinámica tuvieron éxito sólo en parte. Una teoría explicaba la dependencia de longitudes de onda corta pero no la de longitudes de onda más largas. Otra teoría explicaba la dependencia de las longitudes de onda largas pero no las cortas. Parecía que algo importante faltaba en las leyes de la física clásica.

Planck resolvió el problema con una suposición que se apartaba radicalmente de los conceptos establecidos. La física clásica suponía que los átomos y las moléculas podían emitir (o absorber) cualquier cantidad arbitraria de energía radiante. Planck sostenía que los átomos y las moléculas podían emitir (o absorber) energía radiante sólo en cantidades discretas, como pequeños paquetes o cúmulos. Planck le dio el nombre de cuanto a la mínima cantidad de energía que podía ser emitida o (absorbida) en forma de radiación electromagnética. La energía  $E$  de un solo cuanto de energía está dada por

$$E = h\nu \quad (7.2)$$

donde  $h$  es la constante de Planck, cuyo valor es  $6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$ , y  $\nu$  es la frecuencia de la radiación.

De acuerdo con la teoría cuántica, la energía siempre se emite en múltiplos de  $h\nu$ ; por ejemplo,  $h\nu$ ,  $2 h\nu$ ,  $3 h\nu$ ..., pero nunca como, por ejemplo,  $1.67 h\nu$  o  $4.98 h\nu$ . En la época en que Planck presentó su teoría no podía explicar por qué las energías debían ser fijas o cuantizadas de esta manera. Sin embargo, partiendo de esta hipótesis, no tuvo dificultad en correlacionar los datos experimentales de las emisiones de sólidos en toda la gama de longitudes de onda, de modo que la teoría cuántica fue aceptada.

La idea de que la energía debía estar cuantizada o “empaquetada” puede parecer extraña, pero el concepto de cuantización tiene muchas analogías. Por ejemplo, una carga eléctrica también está cuantizada; sólo puede haber múltiplos enteros de  $e$ , la carga de un electrón. La materia misma está cuantizada en razón del número de electrones, protones y neutrones, así como el número de átomos en una muestra de materia también debe ser un entero. El sistema monetario de Estados Unidos está basado en un “cuanto” de valor, el penny o centavo de dólar. Incluso los procesos en los sistemas vivos implican fenómenos cuantizados. Los huevos que pone una gallina están cuantizados, y una gata preñada da a luz a un número entero de gatitos, no medio o tres cuartos de gatito.

## 7.2 El Efecto Fotoeléctrico

En 1905, sólo cinco años después de que Planck presentara su teoría cuántica, Albert Einstein<sup>2</sup> utilizó esta teoría para resolver otro misterio de la física, el efecto fotoeléctrico; un fenómeno en el cual los electrones son lanzados desde la superficie de ciertos metales expuestos a la luz de por lo menos una mínima frecuencia, denominada frecuencia umbral (figura 7.5). El número de electrones emitidos era proporcional a la intensidad (o brillantez) de la luz, pero no así las energías de los electrones emitidos. Por debajo de la frecuencia umbral no se emitían electrones, independientemente de cuán intensa fuera la luz.

El efecto fotoeléctrico no se podía explicar mediante la teoría ondulatoria de la luz. Sin embargo, Einstein hizo una suposición extraordinaria. El sugirió que un rayo de luz es en realidad una corriente de partículas de luz, que ahora se conocen como fotones. Utilizando como punto de partida la teoría cuántica de Planck para la radiación, Einstein dedujo que cada fotón debe tener una energía  $E$ , dada por la ecuación

$$E = h\nu$$

donde  $\nu$  es la frecuencia de la luz. Los electrones se mantienen en un metal por fuerzas de atracción; así que para removerlos del metal se requiere luz de frecuencia suficientemente alta (que corresponde a energía suficientemente alta) para poder liberarlos. El proceso de iluminar la superficie de un metal con un rayo de luz intensa puede verse como disparar un rayo de partículas —fotones— a los átomos del metal. Si la frecuencia de los fotones es tal que  $h\nu$  es igual a la energía de enlace de los electrones en el metal, entonces la luz tendrá la energía suficiente para liberar los electrones. Si se utiliza luz de mayor frecuencia, entonces los electrones no sólo serán liberados, sino que adquirirán cierta energía cinética. Esta situación se resume en la ecuación

$$h\nu = KE + BE \quad (7.3)$$

donde  $KE$  es la energía cinética de los electrones liberados y  $BE$  es la energía de enlace del electrón en el metal. Al reacomodar la ecuación (7.3) como

$$KE = h\nu - BE$$

se deduce que cuanto más energético sea el fotón (esto es, cuanto mayor sea su frecuencia), mayor será la energía cinética del electrón emitido.

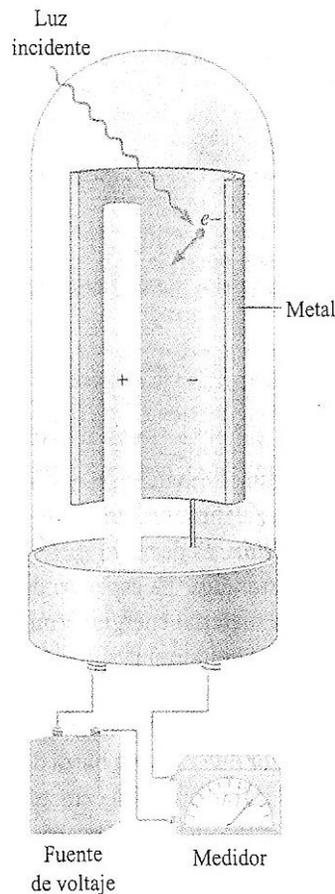


FIGURA 7.5 Un aparato para estudiar el efecto fotoeléctrico. La luz de cierta frecuencia cae sobre una superficie limpia de un metal. Los electrones liberados son atraídos hacia el electrodo positivo. El flujo de electrones se registra mediante el medidor.

Ahora considere dos rayos de luz que tienen la misma frecuencia (que es mayor que la frecuencia umbral) pero distintas intensidades. El rayo de luz más intenso consta de un mayor número de fotones, por consiguiente, desprende más electrones de la superficie del metal que el rayo de luz más débil. Así que cuanto más intensa sea la luz, mayor será el número de electrones emitidos por el metal de prueba; a mayor frecuencia de la luz, mayor será la energía cinética de los electrones emitidos.

### Ejemplo 7.3

Calcule la energía (en joules) de: a) un fotón con una longitud de onda de  $5.00 \times 10^4$  nm (región infrarroja) y b) un fotón con una longitud de  $5.00 \times 10^{-2}$  nm (región de los rayos X).

Respuesta a) Se utiliza la ecuación (7.2):

$$E = hv$$

De la ecuación (7.1),  $v = c/\lambda$  (como se explicó en el ejemplo 7.2), Por lo tanto,

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{hc}{\lambda} \\
 &= \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{(5.00 \times 10^4 \text{ nm}) \frac{1 \times 10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}}} \\
 &= 3.98 \times 10^{-21} \text{ J}
 \end{aligned}$$

Ésta es la energía de un sólo fotón con una longitud de onda de  $5.00 \times 10^4 \text{ nm}$ .

b) Con el mismo procedimiento del inciso a) se puede demostrar que la energía del fotón de longitud de onda  $5.00 \times 10^{-2} \text{ nm}$  es  $3.98 \times 10^{-15} \text{ J}$ . Por lo que, en este caso, un fotón de “rayos X” es  $1 \times 10^6$  o un millón de veces más energético que un fotón “infrarrojo”.

### Ejercicio De Práctica

La energía de un fotón es  $5.87 \times 10^{-20} \text{ J}$ . ¿Cuál es su longitud de onda en nanómetros?

La teoría de la luz de Einstein colocó a los científicos en un dilema. Por un lado explica el efecto fotoeléctrico en forma satisfactoria, pero por otro, la teoría corpuscular de la luz no es congruente con el conocido comportamiento ondulatorio de la luz. La única forma de resolver el dilema es aceptar la idea de que la luz posee ambas propiedades, tanto de partícula como de onda. Según el experimento, la luz se comporta ya sea como onda o como un flujo de partículas. Este concepto era totalmente ajeno a la forma en que los físicos habían considerado la materia y la radiación, y tomó mucho tiempo aceptarlo. La naturaleza dual (corpuscular y ondulatoria) no es exclusiva de la luz, sino que es característica de toda la materia, incluyendo a los electrones, como se verá en la sección 7.4.

## 7.3 Teoría De Bohr Del Átomo De Hidrógeno

El trabajo de Einstein preparó el camino para solucionar otro “misterio” de la física del siglo XIX: los espectros de emisión de los átomos.

### Espectros De Emisión

Desde el siglo XVII, cuando Newton demostró que la luz solar está formada por varios componentes de colores que se pueden recombinar para producir luz blanca, los químicos y los físicos han estudiado las características de los espectros de emisión, es decir, espectros continuos o líneas espectrales de la radiación emitida por las sustancias. El espectro de emisión de una sustancia se obtiene al suministrar a una muestra del material energía térmica o alguna otra forma de energía (como una descarga eléctrica de alto voltaje si la sustancia es gaseosa). Una barra de hierro al “rojo caliente” o “blanco caliente” recién sacada de una fuente de alta temperatura produce un resplandor característico. Este resplandor visible es la parte de su espectro de emisión que es percibida por el ojo. El calor que emite la barra de hierro representa otra parte de su espectro de emisión: la región del infrarrojo. Una característica común del espectro de emisión del

Sol y de un sólido calentado es que ambos son continuos, es decir, todas las longitudes de onda de la luz visible están representadas en el espectro (véase la región visible en la figura 7.4).

Los espectros de emisión de los átomos en la fase gaseosa no muestran una distribución continua de longitudes de onda desde el rojo al violeta; en lugar de ello, los átomos producen líneas brillantes en diferentes partes del espectro visible. Estos espectros de líneas corresponden a las emisiones de luz sólo a longitudes de onda específicas. En la figura 7.6 se muestra el diagrama de un tubo de descarga que se utiliza para estudiar los espectros de emisión, y la figura 7.7 muestra el color que emiten los átomos de hidrógeno en uno de estos tubos.

Cada elemento tiene un espectro de emisión único. Las líneas características de un espectro atómico se pueden usar en análisis químico para identificar átomos desconocidos, igual que las huellas digitales sirven para identificar a una persona. Cuando las líneas del espectro de emisión de un elemento conocido coinciden con las líneas de un espectro de emisión de una muestra desconocida, rápidamente se identifica ésta. Aunque ya se reconocía la utilidad de este procedimiento en el análisis químico, sólo hasta principios de este siglo se logró establecer el origen de estas líneas.

#### Espectro De Emisión Del Átomo De Hidrógeno

En 1913, poco después de los descubrimientos de Planck y Einstein, Niels Bohr<sup>3</sup> ofreció una explicación teórica del espectro de emisión del átomo de hidrógeno. El tratamiento de

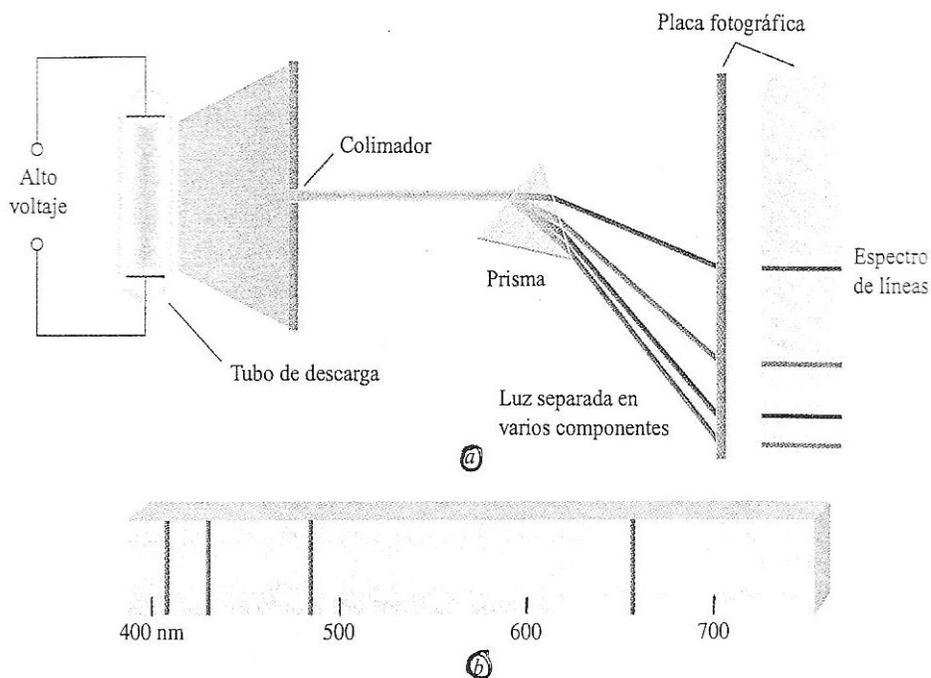


FIGURA 7.6 a) Un dispositivo experimental para estudiar los espectros de emisión de átomos y moléculas. El gas en estudio está en un tubo de descarga que contiene dos electrodos. Cuando los electrones fluyen del electrodo negativo al positivo chocan con el gas. Este proceso de colisión con el tiempo lleva a la emisión de luz por los átomos (o moléculas.)

La luz emitida se separa en sus componentes por medio de un prisma. Cada componente de color se enfoca en una posición definida, de acuerdo con su longitud de onda, y forma una imagen colorida del colimador a la placa fotográfica. Las imágenes de color se denominan líneas espectrales. Espectro de emisión de líneas de los átomos de hidrógeno. (Véase sección a color, pág. 10.)

Bohr es muy complejo y ya no se considera totalmente correcto en todos sus detalles. Por ello se hará énfasis aquí sólo en las suposiciones importantes y en los resultados finales, que explican la posición de las líneas espectrales.

Cuando Bohr abordó por primera vez este problema, los físicos ya sabían que los átomos estaban constituidos por electrones y protones. Consideraban al átomo como una unidad en la que los electrones giraban alrededor del núcleo en órbitas circulares a gran velocidad. Este modelo era atractivo porque semejaba el movimiento de los planetas alrededor del Sol. Se suponía que en el átomo de hidrógeno, la atracción electrostática entre el protón positivo "solar" y el electrón negativo "planetario" jalaba los electrones hacia adentro, y que esta fuerza era balanceada exactamente por la aceleración debida al movimiento circular de los electrones.

El modelo del átomo de Bohr incluía la idea de los electrones moviéndose en órbitas circulares, pero imponía restricciones estrictas: el único electrón del átomo de hidrógeno podría estar localizado sólo en ciertas órbitas. Puesto que cada órbita tiene una energía particular, las energías asociadas al movimiento del electrón en las órbitas permitidas deberían tener un valor fijo, es decir, estar cuantizadas. Bohr atribuía la emisión de radiación por un átomo de hidrógeno energizado a la caída del electrón de una órbita de mayor energía a otra de menor energía, originando un cuanto de energía (un fotón) en forma de luz (figura 7.8). Con argumentos fundamentados en la interacción electrostática y en las leyes del movimiento de Newton, Bohr demostró que las energías que el electrón puede tener en el átomo de hidrógeno están dadas por

$$E = -R_H \left( \frac{1}{n^2} \right)$$

donde  $R_H$ , la constante de Rydberg,<sup>4</sup> tiene el valor de  $2.18 \times 10^{-18}$  J. El número  $n$  es un entero, denominado número cuántico principal; tiene valores de  $n = 1, 2, 3, \dots$

El signo negativo en la ecuación (7.4) es una convención arbitraria y significa que la energía del electrón en el átomo es menor que la energía del electrón libre, es decir, la de un electrón situado a distancia infinita del núcleo. A la energía de un electrón libre se le asigna de manera arbitraria un valor de cero. Matemáticamente, esto corresponde a asignar a  $n$  un valor infinito en la ecuación (7.4), así que  $E_\infty = 0$ . Conforme el electrón se acerca al núcleo (cuando  $n$  disminuye), aumenta el valor absoluto de  $E_n$  pero también se hace más negativo.  $E_n$  alcanza el valor más negativo cuando  $n = 1$ , lo cual corresponde al estado energético más estable. Este estado se denomina estado fundamental, o nivel basal, que se refiere al estado energético más bajo de un sistema (que en este caso es un átomo). La estabilidad del electrón disminuye para  $n = 2, 3, \dots$ . A cada uno de estos niveles se le denomina estado excitado o nivel excitado, los cuales tienen mayor energía que el estado fundamental. Se dice que un electrón de hidrógeno para el que  $n$  es mayor que 1 está en un estado excitado. El radio de cada órbita circular en el modelo de Bohr depende de  $n^2$ . Así, conforme  $n$  aumenta desde 1 a 2 o a 3, el radio de la órbita

aumenta muy rápido. Cuanto mayor sea el estado excitado; más alejado estará el electrón del núcleo (y menos fuerte estará unido al núcleo).

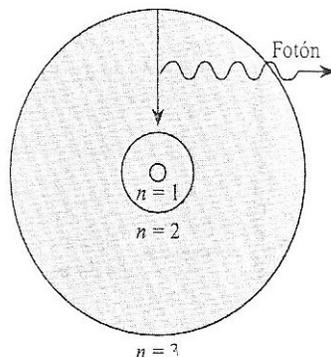


FIGURA 7.8 Proceso de emisión en un átomo de hidrógeno excitado, de acuerdo con la teoría de Bohr. Un electrón que inicialmente está en una órbita de mayor energía ( $n = 3$ ), cae a una órbita de menor energía ( $n = 2$ ). Como resultado se libera un fotón con energía  $h\nu$ . El valor de  $h\nu$  es igual a la diferencia de energías entre las dos órbitas ocupadas por el electrón en el proceso de emisión. Para simplificar, sólo se muestran tres órbitas.

La teoría de Bohr del átomo de hidrógeno permite explicar el espectro de líneas del átomo de hidrógeno. La energía radiante absorbida por el átomo hace que el electrón se mueva de un estado energético más bajo (caracterizado por un menor valor de  $n$ ) a otro estado de mayor energía (es decir, con un mayor valor de  $n$ ). Por el contrario, la energía radiante (en forma de un fotón) se emite cuando el electrón se mueve desde un estado de mayor energía a un estado de menor energía. El movimiento cuantizado del electrón de un estado energético a otro es análogo al movimiento de una pelota de tenis hacia arriba o hacia abajo en una escalera (figura 7.9). La pelota puede parar en cualquiera de los peldaños, pero nunca entre éstos. Su viaje desde un peldaño inferior a uno más alto es un proceso que necesita energía, en tanto que de un peldaño más alto a uno más bajo es un proceso que libera energía. La cantidad de energía necesaria para cada tipo de cambio está determinada por la distancia entre los peldaños inicial y final. Del mismo modo, la cantidad de energía necesaria para mover un electrón en el átomo de Bohr depende de la diferencia de los niveles de energía entre los estados inicial y final.

Para aplicar la ecuación (7.4) al proceso de emisión en el átomo de hidrógeno, supóngase que el electrón al inicio está en un estado excitado caracterizado por el número cuántico principal  $n_i$ . Durante la emisión, el electrón cae a un estado de menor energía caracterizado por el número cuántico principal  $n_f$  (los subíndices  $i$  y  $f$  expresan los estados inicial y final, respectivamente). Este estado de menor energía puede ser otro estado excitado o el estado fundamental. La diferencia de energías entre los estados inicial y final es

$$\Delta E = E_f - E_i$$

De la ecuación (7.4),

$$E_f = -R_H \left( \frac{1}{n_f^2} \right)$$

y

$$E_i = -R_H \left( \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Por lo que,

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left( \frac{-R_H}{n_f^2} \right) - \left( \frac{-R_H}{n_i^2} \right) \\ &= R_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \end{aligned}$$

Como esta transición produce la emisión de un fotón de frecuencia  $\nu$  y energía  $h\nu$  (figura 7.9), se puede escribir

**TABLA 7.1 Las distintas series del espectro de emisión del átomo de hidrógeno**

SERIE	$n_f$	$n_i$	REGIÓN DEL ESPCTRO
Lyman	1	2, 3, 4, ...	Ultravioleta
Balmer	2	3, 4, 5, ...	Visible y ultravioleta
Parchen	3	4, 5, 6, ...	Infrarrojo
Brackett	4	5, 6, 7, ...	Infrarrojo

$$\Delta E = h\nu = R_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

Cuando se emite un fotón,  $n_i > n_f$ . En consecuencia, el término entre paréntesis es negativo y  $\Delta E$  es negativo (la energía se pierde hacia el entorno). Cuando se absorbe energía,  $n_i < n_f$  y el término entre paréntesis es positivo, por lo tanto  $\Delta E$  ahora es positivo. Cada línea del espectro de emisión corresponde a una transición particular en un átomo de hidrógeno. Cuando se estudian muchos átomos de hidrógeno, se observan todas las transiciones posibles y, por consiguiente, las correspondientes líneas espectrales. La brillantez de una línea espectral depende del número de fotones emitidos que tengan la misma longitud de onda.

El espectro de emisión del hidrógeno abarca un amplio intervalo de longitudes de onda, desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. La tabla 7.1 muestra las series de transiciones en el espectro del hidrógeno; éstas reciben los nombres de sus descubridores. La serie de Balmer fue particularmente fácil de estudiar porque muchas de sus líneas caen dentro del espectro visible.

La figura 7.8 muestra una sola transición. Sin embargo, se obtiene más información si se expresan las transiciones como se muestra en la figura 7.10. Cada línea horizontal representa un nivel de energía permitido para el electrón de un átomo de hidrógeno. Los niveles de energía se identifican con su número cuántico principal.

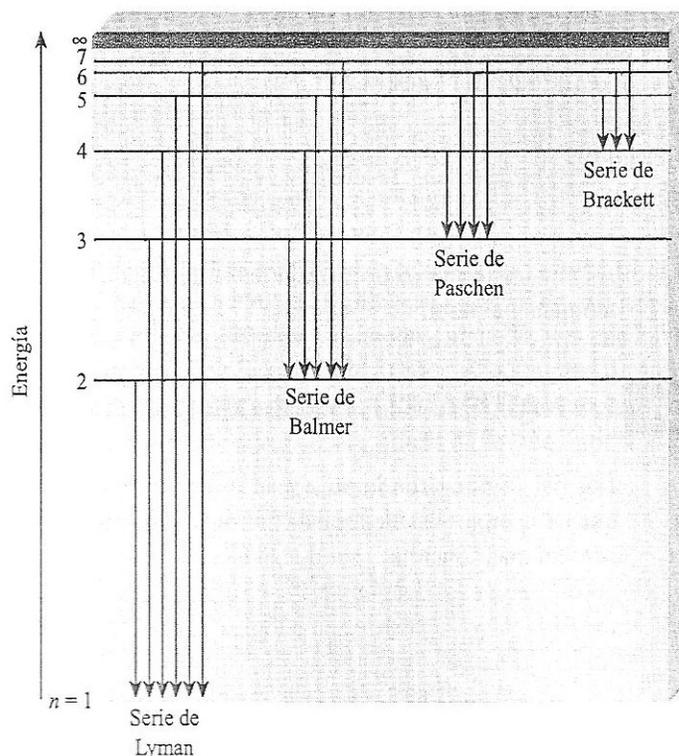


FIGURA 7.10 Niveles de energía para el átomo de hidrógeno y las distintas series de emisión. Cada nivel de energía corresponde a la energía asociada a un estado energético permitido en una órbita, como lo postuló Bohr, y se muestra en la figura 7.8. Las líneas de emisión se marcan de acuerdo con el esquema de la tabla 7.1.

El ejemplo 7.4 muestra el empleo de la ecuación (7.5).

### Ejemplo 7.4

¿Cuál es la longitud de onda de un fotón emitido durante la transición desde el estado  $n_i = 5$  al estado  $n_f = 2$  en el átomo de hidrógeno?

Respuesta Puesto que  $n_f = 2$ , esta transición da lugar a una línea espectral en la serie de Balmer (véase la figura 7.10). De la ecuación (7.5), se escribe

$$\begin{aligned} \Delta E &= R_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \\ &= 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2} \right) \\ &= -4.58 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

El signo negativo indica que ésta es energía asociada a un proceso de emisión. Para calcular la longitud de onda se omitirá el signo menos de  $\Delta E$  porque la longitud de onda del fotón debe ser positiva. Como  $\Delta E = \nu h$  o  $\nu = \Delta E/h$ , la longitud de onda del fotón se puede calcular mediante

$$\begin{aligned}
 \lambda &= \frac{c}{\nu} \\
 &= \frac{ch}{\Delta E} \\
 &= \frac{(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})(6.63 \times 10^{-34} \text{ Js})}{4.58 \times 10^{-19} \text{ J}} \\
 &= 4.34 \times 10^{-7} \text{ m} \\
 &= 4.34 \times 10^{-7} \text{ m} \times \left( \frac{1 \times 10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} \right) = 434 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

la cual está en la región visible de la región electromagnética (véase la figura 7.4).

### Ejercicio De Práctica

¿Cuál es la longitud de onda (en nanómetros) de un fotón emitido durante la transición desde el estado  $n_i = 6$  al estado  $n_f = 4$  en el átomo de hidrógeno?

En las secciones de La química en acción de las páginas 255 y 256 se analiza la emisión atómica y el láser.

## 7.4 Naturaleza Dual Del Electrón

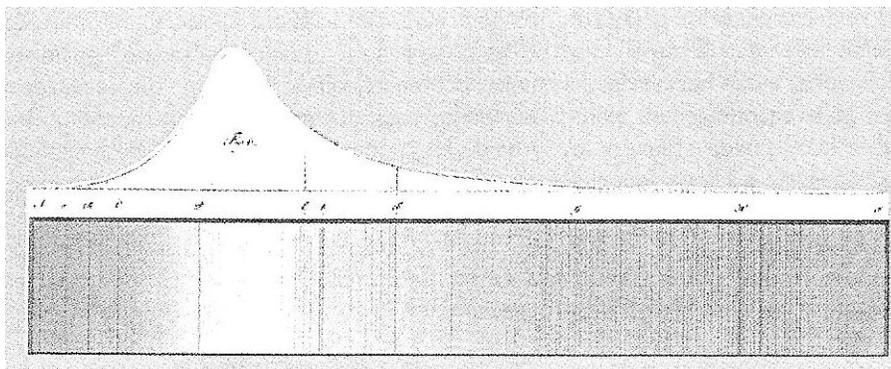
Los físicos quedaron impresionados pero intrigados con la teoría de Bohr. Ponían en duda que las energías del electrón de hidrógeno fueran cuantizadas. Parafraseando la pregunta de manera más concreta, ¿por qué el electrón en el átomo de Bohr está restringido a viajar en órbitas alrededor del núcleo a ciertas distancias fijas? Durante una década nadie, ni el mismo Bohr, tuvo una explicación lógica. En 1924 Louis de Broglie<sup>5</sup> proporcionó una solución a este rompecabezas. De Broglie razonó que si las ondas luminosas se pueden comportar como una corriente de partículas (fotones), entonces quizá las partículas como los electrones pueden tener propiedades ondulatorias. De acuerdo con De Broglie, un electrón enlazado a un núcleo se comporta como una onda estacionaria. Estas se pueden generar, por ejemplo, al pulsar una cuerda de una guitarra (figura 7.11). Las ondas se describen como estáticas o estacionarias porque no se desplazan a lo largo de la cuerda. Algunos puntos de la cuerda, llamados nodos, no se mueven en absoluto, es decir, la amplitud de la onda en estos puntos es cero. En cada extremo hay un nodo, y puede haber varios nodos entre ellos. A mayor frecuencia de la vibración, menor es la longitud de onda de la onda estacionaria y mayor es el número de los nodos. Como se muestra en la figura 7.11, sólo puede haber ciertas longitudes de onda en cualesquiera de los movimientos permitidos de la cuerda.

### Elemento del Sol

Los científicos saben que nuestro Sol y otras estrellas contienen ciertos elementos. ¿Cómo se obtuvo esta información?

A principios del siglo XIX, el físico alemán Josef Fraunhofer estudió el espectro de emisión del Sol y observó ciertas líneas oscuras a longitudes de onda específicas. La aparición de estas líneas las interpretamos al suponer que originalmente fue irradiada una banda continua de color y que cuando la luz emitida se alejaba del Sol, una parte de la radiación fue absorbida por los átomos del espacio a esas longitudes de onda. Estas líneas oscuras son, por lo tanto, líneas de absorción. La absorción y la emisión de luz por los átomos sucede a las mismas longitudes de onda, pero su espectro es distinto, es decir, líneas de color para la emisión y líneas oscuras para la absorción. Al comparar las líneas de absorción de los espectros de emisión de las estrellas lejanas con los espectros de emisión de los elementos conocidos, los científicos han podido deducir qué tipo de elementos están presentes en esas estrellas.

En 1868, el físico francés Pierre Janssen detectó una nueva línea oscura en el espectro de emisión solar no coincidía con las líneas de emisión de los elementos conocidos. Se le dio el nombre de helio (del griego helios, que significa Sol) al elemento responsable de esa línea de absorción. Veintisiete años después, el químico inglés William Ramsay descubrió el helio en la Tierra en un mineral de uranio. La única fuente de helio en nuestro planeta es el proceso de decaimiento radiactivo, en el cual las partículas  $\alpha$  emitidas durante el decaimiento nuclear con el paso del tiempo se transforman en átomos de helio.



Esquema original de Fraunhofer, que muestra las líneas oscuras de absorción en el espectro de emisión del Sol. (Véase sección a color, pág. 11.)

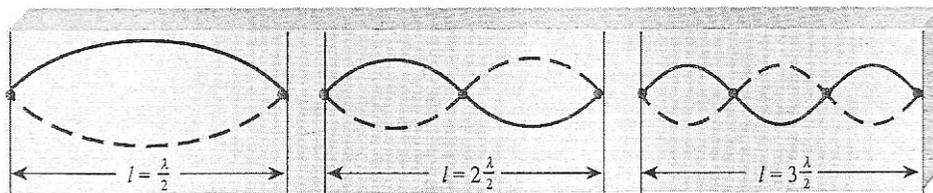


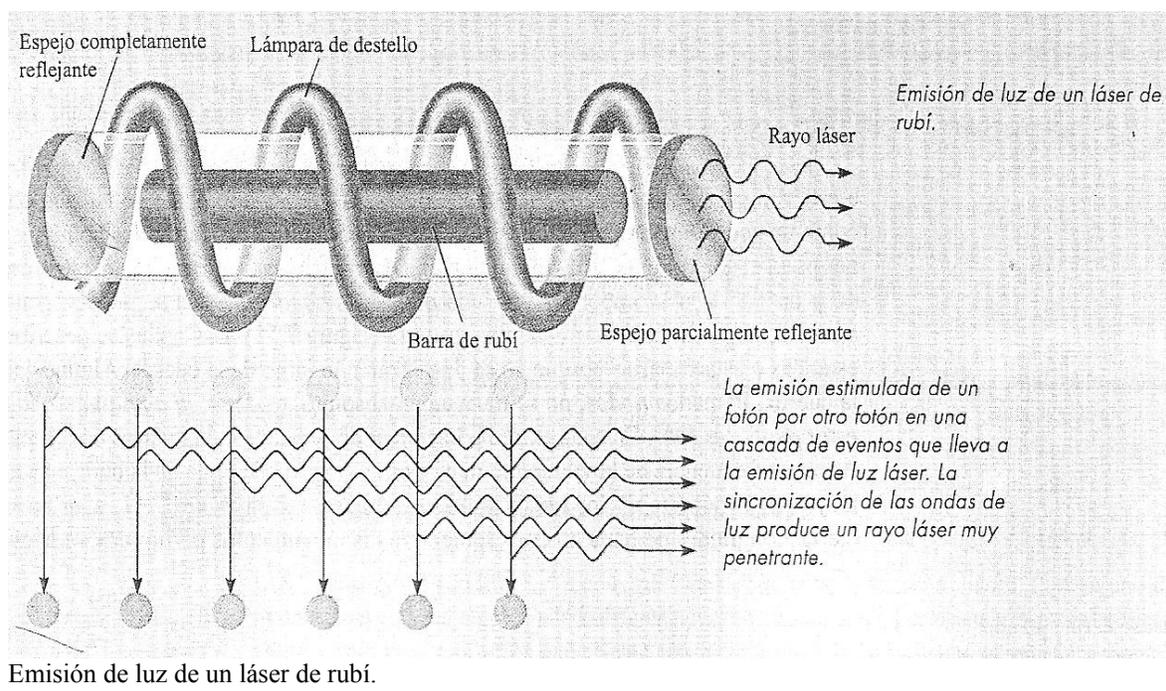
FIGURA 7.11 Ondas estacionarias generadas al pulsar una cuerda de guitarra. Cada punto representa un nodo. La longitud de la cuerda ( $l$ ) debe ser igual a un número entero de veces media longitud de onda ( $\lambda/2$ ).

### El láser: la espléndida luz

Láser es un acrónimo de amplificación de la luz por emisión estimulada de la radiación. Es un tipo especial de emisión que comprende ya sea átomos o moléculas. Desde su descubrimiento en 1960, el láser se ha utilizado en muchos sistemas diseñados para operar en los estados sólido, líquido y gaseoso. Esos sistemas emiten radiación con longitudes de onda que abarcan desde el infrarrojo, pasando por el visible hasta el UV. La creación del láser ha revolucionado la ciencia, la medicina y la tecnología.

El láser de rubí fue el primer láser conocido. El rubí es un mineral rojo intenso que contiene corindón,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en el que algunos de los iones  $\text{Al}^{3+}$  han sido reemplazados por iones  $\text{Cr}^{3+}$ . Para excitar a los átomos de cromo a un mayor nivel de energía se utiliza una lámpara de destello. Los átomos excitados son inestables, de tal forma que en un instante dado algunos de ellos regresan al estado fundamental emitiendo un fotón en la región roja del espectro. El fotón rebota varias veces hacia delante y hacia atrás entre los espejos situados en los extremos del tubo de láser. Este fotón puede estimular la emisión de fotones de exactamente la misma longitud de onda de otros átomos de cromo excitados; estos fotones, a su vez, pueden estimular la emisión de más fotones, y así sucesivamente. Como las ondas de la luz están en fase —es decir, sus máximos y sus mínimos coinciden— los fotones se refuerzan entre sí, aumentando su potencia con cada paso entre los espejos. Uno de los espejos sólo refleja en forma parcial, de modo que cuando la luz alcanza cierta intensidad emerge del espejo como un rayo láser. Según el modo de operación, la luz láser puede ser emitida en pulsos (como en el caso del rayo láser de rubí) o bien en ondas continuas.

La luz láser se caracteriza por tres propiedades: es intensa, tiene longitudes de onda precisas y en consecuencia, energía conocida, y además es coherente. Ser coherente significa que todas las ondas de luz están en fase. Los láser tienen muchas aplicaciones; su gran intensidad y facilidad de enfoque los hace útiles para cirugía ocular, para soldar y taladrar agujeros en los metales y para llevar a cabo la fusión nuclear. Por ser altamente direccionales y tener longitudes de onda precisas también son muy útiles en telecomunicaciones. Otro uso que se les da es en la separación de isótopos, en holografía (fotografía en tres dimensiones), en discos compactos y aun en los supermercados para leer los códigos de barras de los productos. Los láser han desempeñado un papel importante en la investigación espectroscópica de las propiedades moleculares y en muchos procesos químicos y biológicos. Cada vez se utiliza más la luz del láser para probar los detalles de las reacciones químicas.



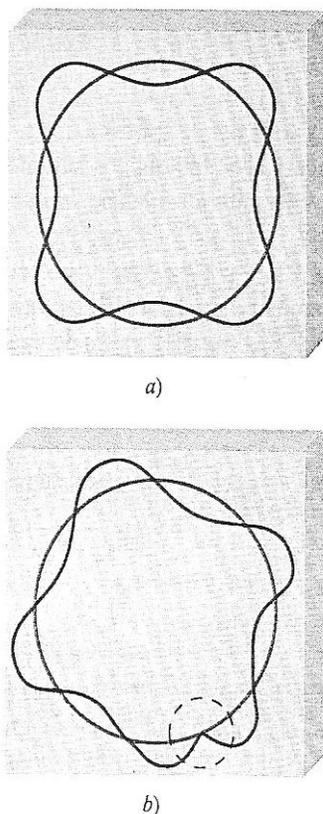


FIGURA 7.12 a) La circunferencia de la órbita es igual a un número entero de longitudes de onda. Esta es una órbita permitida. b) La circunferencia de la órbita no es igual a un número entero de longitudes de onda. Por ello, la onda del electrón no se cierra. Esta es una órbita no permitida.

De Broglie argumentó que si el electrón se comporta como una onda estacionaria en el átomo de hidrógeno, la longitud de onda debe caber exactamente en la circunferencia de la órbita (figura 7.12). De lo contrario, parte de la onda se cancelaría a sí misma en cada órbita sucesiva; con el tiempo, la amplitud de la onda se reduciría a cero y ya no existiría.

La relación entre la circunferencia de una órbita permitida ( $2\pi r$ ) y la longitud de onda ( $\lambda$ ) del electrón está dada por

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

donde  $r$  es el radio de la órbita,  $\lambda$  es la longitud de onda de la onda del electrón y  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Dado que  $n$  es un entero,  $r$  sólo puede tener ciertos valores cuando  $n$  aumenta de 1 a 2 a 3, etcétera. Como la energía del electrón depende del tamaño de la órbita (o del valor de  $r$ ), su valor debe estar cuantizado.

El razonamiento de De Broglie llevó a la conclusión de que las ondas se pueden comportar como partículas y éstas pueden exhibir propiedades ondulatorias. De Broglie dedujo que las propiedades de partícula y de onda se relacionan por medio de la expresión

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (7.7)$$

donde  $\lambda$ ,  $m$  y  $v$  son la longitud de onda asociadas a una partícula en movimiento, su masa y su velocidad, respectivamente. La ecuación (7.7) implica que una partícula en movimiento se puede tratar como si fuera una onda, y en una onda se pueden observar las propiedades de una partícula.

### Ejemplo 7.5

Calcule la longitud de onda de la "partícula" en los siguientes dos casos: a) El servicio más rápido en el tenis es de unas 140 millas por hora o 62 m/s. Calcule la longitud de onda asociada a una pelota de tenis de  $6.0 \times 10^{-2}$  kg que viaja a esta velocidad: b) Calcule la longitud de onda asociada a un electrón que se mueve a 62 m/s.

Respuesta a) A partir de la ecuación (7.7) se escribe

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

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}}{6.0 \times 10^{-2} \text{ kg} \times 62 \text{ m/s}}$$

El factor de conversión es  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$  (véase la sección 5.7). Por lo tanto,

$$\lambda = 1.8 \times 10^{-34} \text{ m}$$

Ésta es una longitud de onda demasiado pequeña, dado que el tamaño del átomo en si es del orden de  $1 \times 10^{-10}$  m. Por esta razón, las propiedades ondulatorias de esa pelota de tenis no se pueden detectar con ningún aparato existente.

b) En este caso

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

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}}{9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 62 \text{ m/s}}$$

donde  $9.1095 \times 10^{-31}$  kg es la masa de un electrón. De la misma manera que en el inciso a), se obtiene  $\lambda = 1.2 \times 10^{-5}$  m, o  $1.3 \times 10^4$  nm, que es la región del infrarrojo.

### Ejercicio De Práctica

Calcule la longitud de onda (en nanómetros) de un átomo de H (masa =  $1.674 \times 10^{-27}$  kg) que se mueve a  $7.00 \times 10^2$  cm/s.

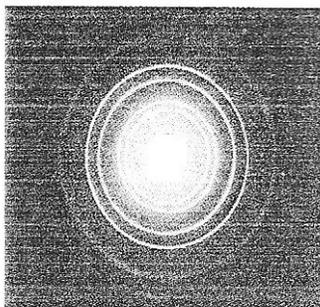


FIGURA 7.13 Patrones hechos por un rayo de electrones al pasar a través de aluminio. Los patrones son similares a los patrones de onda obtenidos con los rayos X.

El ejemplo 7.5 muestra que aunque la ecuación de De Broglie se puede aplicar a distintos sistemas, las propiedades ondulatorias sólo se pueden observar en los objetos submicroscópicos. Esta distinción se debe al pequeño valor de la constante de Planck,  $h$ , que aparece en el numerador de la ecuación (7.7).

Poco después de que De Broglie formulara su ecuación, Clinton Davisson<sup>6</sup> y Lester Gemen,<sup>7</sup> en Estados Unidos, y G. P. Thomson<sup>8</sup> en Inglaterra, demostraron que los electrones en verdad poseen propiedades ondulatorias. Al dirigir un rayo de electrones a través de una delgada lámina de oro, Thomson obtuvo una serie de anillos concéntricos en una pantalla, similar al patrón que se observa cuando se utilizan los rayos X (que son ondas). La figura 7.13 muestra este patrón para el aluminio.

La química en acción de la página 259 describe las aplicaciones de la microscopía electrónica.

## 7.5 Mecánica Cuántica

Al espectacular éxito de la teoría de Bohr siguió una serie de desacuerdos. La proposición de Bohr no pudo explicar los espectros de emisión de los átomos que contenían más de un electrón, como los átomos de helio y de litio. Tampoco pudo explicar la aparición de más líneas en el espectro de emisión del hidrógeno cuando se aplica un campo magnético. Surgió otro problema con el descubrimiento del comportamiento ondulatorio de los electrones: ¿cómo se podía precisar la “posición” de una onda? No es posible definir la ubicación precisa de una onda porque se extiende en el espacio.

### El microscopio electrónico

El microscopio electrónico es una aplicación muy valiosa de las propiedades ondulatorias de los electrones porque produce imágenes de los objetos que no pueden verse a simple vista o con el microscopio de luz. De acuerdo con las leyes de la óptica, es imposible formar una imagen de un objeto que sea menor que la mitad de la longitud de onda de la luz usada para la observación. Dado que el intervalo de las longitudes de onda de la luz visible empiezan alrededor de 400 nm o  $4 \times 10^{-5}$  cm, no es posible ver algo que tenga un tamaño menor que  $2 \times 10^{-5}$  cm. En principio, podemos ver objetos en la escala atómica y molecular por medio de rayos X, cuyas longitudes de onda están entre 0.01 nm y 10 nm. Sin embargo, los rayos X no se pueden enfocar, de manera que no producen imágenes bien definidas. Por otro lado, los electrones son partículas cargadas que se pueden enfocar de la misma forma que se enfoca la imagen de una pantalla de TV, es decir, aplicando un campo eléctrico o un campo magnético. De acuerdo con la ecuación (7.7), la longitud de onda de un electrón es inversamente proporcional a su velocidad. Al acelerar los electrones a grandes velocidades, se pueden obtener longitudes de onda tan cortas como 0.004 nm.

Un tipo distinto de microscopio electrónico, denominado microscopio de túnel de rastreo (MTR), utiliza otra propiedad de la mecánica cuántica del electrón para producir una imagen de los átomos de la superficie de una muestra. Debido a su masa tan pequeña, un electrón puede atravesar una barrera de energía por un "túnel" (en lugar de superarla). En el MTR, la fuente de los electrones que pasan por el túnel consiste de una aguja de tungsteno metálico con una punta muy fina. Entre la aguja y la superficie de la muestra se mantiene un voltaje para inducir a los electrones a que formen un túnel a través del espacio que hay hasta la muestra. Cuando la aguja pasa a una distancia de unos cuantos diámetros atómicos de la superficie de la muestra, se mide la corriente de tunelaje. Esta corriente disminuye al aumentar la distancia entre la aguja y la muestra. Por medio de una asa de retroalimentación, se puede ajustar la posición vertical de la punta de la aguja a una distancia constante de la superficie de la muestra. La magnitud de estos ajustes dan un perfil de la muestra, los cuales se registran y se proyectan como una imagen tridimensional con colores falsos.

Tanto el microscopio electrónico como el MTR están entre las herramientas más poderosas en la investigación química y biológica.

Para describir el problema de localizar una partícula subatómica que se comporta como una onda, Werner Heisenberg<sup>6</sup> formuló lo que ahora se conoce como el principio de incertidumbre de Heisenberg, es imposible conocer simultáneamente el momento  $p$  (definido como la masa por la velocidad) y la posición de una partícula con certidumbre. Expresado en forma matemática:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad (7.8)$$

donde  $\Delta x$  y  $\Delta p$  son las incertidumbres en las mediciones de posición y momento, respectivamente. La ecuación (7.8) expresa que si se mide con precisión el momento de una partícula (es decir, si  $\Delta p$  se hace una cantidad pequeña), el conocimiento de la posición se hará correspondientemente menos preciso (es decir,  $\Delta x$ , se hará mayor). Del mismo modo, si la posición de una partícula se conoce con precisión, entonces la medición de su momento debe ser menos precisa. Al aplicar el principio de incertidumbre al átomo de hidrógeno, se puede ver que en realidad el electrón no viaja en la órbita alrededor del núcleo con una trayectoria bien definida, como Bohr pensó. Si así fuera, se podrían determinar con precisión tanto la posición del electrón (a partir del radio de la órbita) como su momento (a partir de su energía cinética) al mismo tiempo, con lo que se violaría el principio de incertidumbre.

Sin duda, Bohr contribuyó de manera significativa para la comprensión de los átomos, y su sugerencia de que la energía de un electrón en un átomo está cuantizada permanece inalterada. Pero su teoría no describe por completo el comportamiento electrónico en los átomos. En 1926, el físico austriaco Erwin Schrödinger<sup>10</sup> utilizó una técnica matemática complicada para formular una ecuación que describe el comportamiento y la energía de partículas submicroscópicas en general. Esta ecuación es análoga a las leyes de Newton del movimiento para los objetos macroscópicos. Para resolver la ecuación de Schrödinger se necesitan cálculos avanzados, que no se van a analizar aquí. Sin embargo, es importante saber que esta ecuación incorpora tanto el comportamiento de partícula, en función de la masa  $m$ , como de onda, en términos de una función de onda  $\psi$  (psi), que depende de la posición del sistema en el espacio (como la de un electrón en un átomo).

La función de onda en sí misma no tiene significado físico directo. Sin embargo, la probabilidad de encontrar al electrón en cierta región del espacio es proporcional al cuadrado de la función de onda,  $\psi^2$ . La idea de relacionar  $\psi^2$  con la probabilidad nace de una analogía con la teoría ondulatoria. De acuerdo con esta teoría, la intensidad de la luz es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda, o  $\psi^2$ . El sitio más probable para encontrar un fotón es donde la intensidad es mayor, es decir, donde el valor de  $\psi^2$  es máximo. Se siguió un argumento similar para asociar a la probabilidad de encontrar un electrón en las regiones que rodean al núcleo.

La ecuación de Schrödinger inició una nueva era para la física y la química, porque abrió un nuevo campo, la mecánica cuántica (también conocida como mecánica ondulatoria). A la teoría cuántica que comenzó a desarrollarse en 1913 —el año en que Bohr presentó su análisis del átomo de hidrógeno— y continúa vigente hasta 1926 se conoce ahora como la “vieja teoría cuántica”.

#### Descripción Mecánico Cuántica Del Átomo De Hidrógeno

La ecuación de Schrödinger especifica los posibles estados energéticos que el electrón del átomo de hidrógeno puede ocupar, e identifica las correspondientes funciones de onda ( $\psi$ ). Estos estados energéticos y funciones de onda se caracterizan por un conjunto de números cuánticos (que se analizarán en breve) con los cuales se puede construir un modelo comprensible del átomo de hidrógeno.

Aunque la mecánica cuántica indica que no podemos precisar la posición del electrón en un átomo, sí define la región donde puede localizarse en un momento dado. El concepto de densidad electrónica da la probabilidad de encontrar un electrón en una región particular del átomo. El cuadrado de la función de onda,  $\psi^2$ , define la distribución de la densidad electrónica alrededor del núcleo en el espacio tridimensional. Las regiones de alta densidad electrónica representan una probabilidad alta de localizar al electrón, mientras que lo contrario es válido para regiones de baja densidad electrónica (figura 7.14).

Para distinguir entre la descripción de la mecánica cuántica de un átomo y el modelo de Bohr, a la órbita se le denomina orbital atómico. El orbital atómico se puede considerar como la función de onda del electrón de un átomo. Cuando se dice que un electrón está en cierto orbital, significa que la distribución de la densidad electrónica o la probabilidad de localizar al electrón en el espacio se puede describir por el cuadrado de la función de onda asociada a ese orbital. Por consiguiente, un orbital atómico tiene una energía característica y una distribución característica de la densidad electrónica.

La ecuación de Schrödinger funciona bien para el átomo de hidrógeno, que sólo tiene un protón y un electrón, ¡pero no se puede resolver con exactitud para átomos que tengan más de un electrón! Por suerte, los químicos y los físicos han aprendido a superar esta dificultad utilizando métodos de aproximación. Por ejemplo, aunque el comportamiento de los electrones en átomos polielectrónicos (es decir, átomos que contienen dos o más electrones) no es el mismo que en el átomo de hidrógeno, se supone que la diferencia no es demasiado grande. Así, se pueden usar las energías y las funciones ondulatorias obtenidas para el átomo de hidrógeno como una buena aproximación del comportamiento de los electrones en átomos más complejos. De hecho, este enfoque proporciona una buena descripción del comportamiento de los electrones en átomos polielectrónicos.

## 7.6 Los Números Cuánticos

En la mecánica cuántica se requieren tres números cuánticos para describir la distribución de los electrones en el hidrógeno y otros átomos. Estos números se derivan de la solución matemática de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno. Se denominan número cuántico principal, número cuántico del momento angular y número cuántico magnético. Estos números cuánticos se utilizarán para describir orbitales atómicos y para identificar los electrones que se ubican en ellos. Un cuarto número cuántico —el número cuántico de espín— describe el comportamiento de un electrón específico y completa la descripción de los electrones en los átomos.

### El Número Cuántico Principal ( $n$ )

El número cuántico principal ( $n$ ) puede tener valores enteros 1, 2, 3, y así sucesivamente; corresponde al número cuántico en la ecuación (7.4). En el átomo de hidrógeno, el valor de  $n$  determina la energía de un orbital. Como se verá en seguida, éste no es el caso para los átomos polielectrónicos. El número cuántico principal también se relaciona con la distancia promedio del electrón al núcleo en un orbital particular. A mayor valor de  $n$ , mayor es la distancia promedio de un electrón en el orbital respecto del núcleo y en consecuencia mayor (y menos estable) es el orbital.

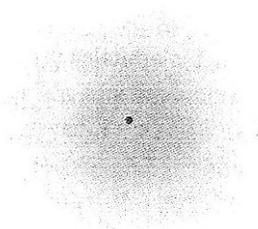


FIGURA 7.14 Representación de la distribución de densidad electrónica alrededor del núcleo en el átomo de hidrógeno que muestra una alta probabilidad de encontrar el electrón cerca del núcleo.

### El Número Cuántico Del Momento Angular ( $\ell$ )

El número cuántico del momento angular ( $\ell$ ) indica la “forma” de los orbitales (véase la sección 7.7). Los valores de  $\ell$  dependen del valor del número cuántico principal,  $n$ . Para un valor dado de

$n$ , tiene todos los valores enteros posibles de 0 a  $(n-1)$ . Si  $n = 1$ , hay un solo valor posible  $\ell$ ; esto es,  $\ell = n - 1 = 1 - 1 = 0$ . Si  $n = 2$ , hay dos valores de  $\ell$  dados por 0 y 1. Si  $n = 3$ , hay tres valores de  $\ell$ , dados por 0, 1 y 2. El valor de  $\ell$  en general está representado por las letras s, p, d... como sigue

$\ell$	0	1	2	3	4	5
Nombre del orbital	s	p	d	f	g	h

Entonces, si  $\ell = 0$ , se tiene un orbital s; si  $\ell = 1$ , se tiene un orbital p, y así sucesivamente.

La secuencia peculiar de las letras (s, p y d) tiene un origen histórico. Los físicos que estudiaron los espectros de emisión atómica trataron de relacionar las líneas espectrales observadas con los estados de energía específicos implicados en las transiciones. Observaron que algunas líneas eran agudas (sharp en inglés), otras eran más bien difusas, y algunas eran muy fuertes y se referían a ellas como principales. Así que asignaron las letras iniciales de cada adjetivo a aquellos estados de energía. Sin embargo, después de la letra d la designación del orbital sigue un orden alfabético, empezando con la letra f (para fundamental).

Al conjunto de orbitales con el mismo valor de  $n$  a menudo se le da el nombre de nivel o capa. Uno o más orbitales con los mismos valores de  $n$  y  $\ell$  se conocen como subnivel o subcapa. Por ejemplo, la capa con  $n = 2$  está formada por dos subcapas,  $\ell = 0$  y 1 (los valores permitidos para  $n = 2$ ). Estos subniveles son los subniveles 2s y 2p, donde 2 expresa el valor de  $n$ , y s y p expresan los valores de  $\ell$ .

#### El Número Cuántico Magnético ( $m_\ell$ )

El número cuántico magnético ( $m_\ell$ ) describe la orientación del orbital en el espacio (que se estudiará en la sección 7.7). Dentro de un subnivel, el valor de  $m_\ell$  depende del valor del número cuántico del momento angular,  $\ell$ . Para cierto valor de  $\ell$  hay  $(2\ell + 1)$  valores enteros de  $m_\ell$  como sigue:

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

Si  $\ell = 0$ , entonces  $m_\ell = 0$ . Si  $\ell = 1$ , entonces hay  $[(2 \times 1) + 1]$ , o tres valores de  $m_\ell$ , es decir,  $-1, 0$  y  $1$ . Si  $\ell = 2$ , hay  $[(2 \times 2) + 1]$ , o cinco valores de  $m_\ell$ , es decir,  $-2, -1, 0, 1$  y  $2$ . El número de valores de  $m_\ell$  indica el número de orbitales en un subnivel con un valor específico de  $\ell$ .

Para resumir el análisis de estos tres números cuánticos, considérese la situación en la cual  $n = 2$  y  $\ell = 1$ . Los valores de  $n$  y  $\ell$  indican que se tiene una subcapa 2p, y que en esta subcapa hay tres orbitales 2p (porque hay tres valores de  $m_\ell$ , dados por  $-1, 0$  y  $1$ ).

#### El Número Cuántico De Espín Electrónico ( $m_s$ )

Los experimentos con los espectros de emisión de los átomos de sodio e hidrógeno indican que las líneas del espectro de emisión pueden separarse por la aplicación de un campo magnético externo. La única forma en que los físicos pudieron explicar estos resultados fue al considerar que los electrones actúan como pequeños imanes. Si se imagina a los electrones girando sobre su

propio eje, como lo hace la Tierra, se pueden explicar sus propiedades magnéticas. De acuerdo con la teoría electromagnética, una carga que gira genera un campo magnético, y es este movimiento lo que hace que el electrón se comporte como un imán. La figura 7.15 muestra los dos posibles movimientos de giro de un electrón, uno en el sentido de las manecillas del reloj y el otro en el sentido inverso. Para tomar en cuenta el espín del electrón, es necesario introducir un cuarto número cuántico, conocido como número cuántico de espín electrónico ( $m_s$ ), que tiene valores de  $+1/2$  o  $-1/2$ .

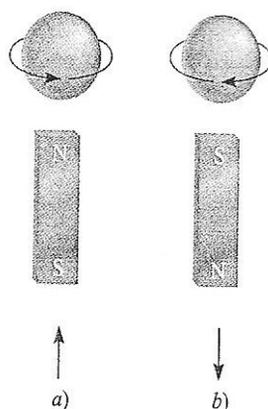


FIGURA 7.15 Espines de un electrón a) en sentido contrario a las manecillas del reloj, y b) en el sentido de las manecillas del reloj. Los campos magnéticos generados por estos dos movimientos son análogos a los de dos imanes. Las flechas hacia arriba y hacia abajo indican las direcciones del espín.

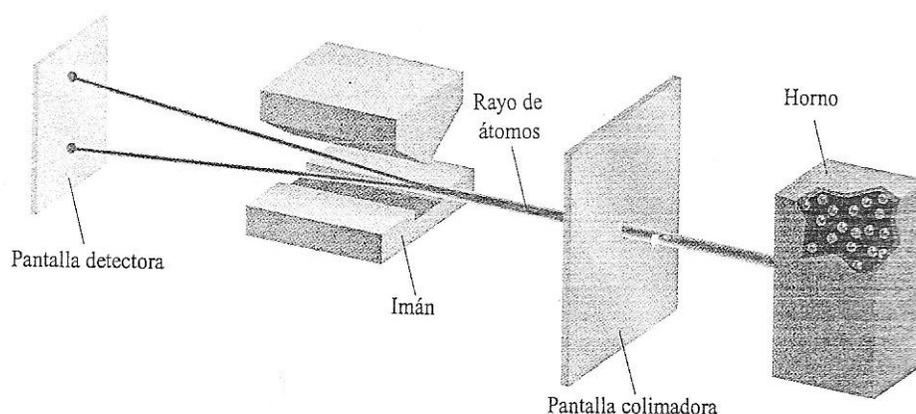


FIGURA 7.16 Arreglo experimental para demostrar el movimiento de giro de los electrones. Un rayo de átomos se hace pasar por un campo magnético. Por ejemplo, cuando un átomo de hidrógeno con un solo electrón pasa por el campo, se desvía en una u otra dirección, según la dirección del espín. En una corriente de muchos átomos, habrá la misma distribución de los dos tipos de giros, por lo que se detectarán dos manchas de la misma intensidad en la pantalla.

En 1924, Otto Stern<sup>11</sup> y Walther Gerlach<sup>12</sup> aportaron pruebas concluyentes del espín del electrón. La figura 7.16 muestra el arreglo experimental básico. Un rayo de átomos gaseosos generado en

un horno caliente se hace pasar a través de un campo magnético no homogéneo. Debido a la interacción entre un electrón y el campo magnético el átomo se desvía de su trayectoria rectilínea. Como el movimiento de espín es completamente aleatorio, los electrones de la mitad de los átomos girarán en una dirección y esos átomos se desvían en un sentido; los electrones de la otra mitad de los átomos girarán en sentido opuesto y esos átomos se desviarán en el otro sentido. En consecuencia, se observan dos manchas de igual intensidad en la pantalla detectora.

## 7.7 Orbitales Atómicos

La tabla 7.2 muestra la relación entre los números cuánticos y los orbitales atómicos. Se ve que cuando  $\ell = 0$ ,  $(2\ell + 1) = 1$  y sólo hay un valor de  $m_\ell$ , entonces se tiene un orbital s. Cuando  $\ell = 1$ ,  $(2\ell + 1) = 3$ , y hay tres valores de  $m_\ell$  o tres orbitales p, denominados  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ . Cuando  $\ell = 2$ ,  $(2\ell + 1) = 5$ , y hay cinco valores de  $m_\ell$ , y los correspondientes cinco orbitales d se identifican con subíndices más complejos. En las siguientes secciones se examinan cada uno de los orbitales s, p y d.

**TABLA 7.2 Relación entre los números cuánticos y los orbitales atómicos**

N	$\ell$	$m_\ell$	NÚMERO DE ORBITALES	DESIGNACIÓN DE LOS ORBITALES ATÓMICOS
1	0	0	1	1s
2	0	0	1	2s
	1	-1, 0, 1	3	$2p_x, 2p_y, 2p_z$
3	0	0	1	3s
	1	-1, 0, 1	3	$3p_x, 3p_y, 3p_z$
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5	$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}$ $3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.

Orbitales s. Una de las preguntas importantes que se plantea cuando se estudian las propiedades de los orbitales atómicos es: ¿cuáles son las formas de los orbitales? En sentido estricto, un orbital no tiene una forma bien definida porque la función de onda que lo caracteriza se extiende desde el núcleo hasta el infinito. Así pues, es difícil decir qué forma tiene un orbital. Por otro lado, es conveniente pensar en los orbitales en función de formas específicas, en particular al analizar la formación de los enlaces químicos entre los átomos, como se hará en los capítulos 9 y 10.

Aunque en principio un electrón se puede encontrar en cualquier lugar, se sabe que la mayor parte del tiempo está muy cerca del núcleo. La figura 7.17a) muestra una gráfica de la densidad electrónica del orbital 1s de un átomo de hidrógeno en función de la distancia al núcleo. Como se puede observar, la densidad electrónica decae muy rápido a medida que aumenta la distancia al núcleo. En términos poco estrictos, hay una probabilidad de 90% de encontrar al electrón dentro de una esfera de 100 pm ( $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$ ) de radio alrededor del núcleo. Así, se puede

representar el orbital 1s dibujando un diagrama de contorno de superficie que englobe aproximadamente el 90% de la densidad electrónica total en un orbital, como se muestra en la figura 7.17b). Un orbital 1s representado de esta forma es prácticamente una esfera.

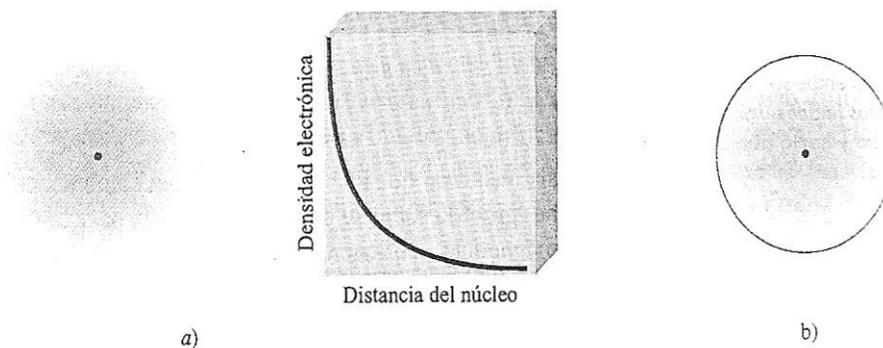


FIGURA 7.17 a) Gráfica de la densidad electrónica del orbital 1s de hidrógeno en función de la distancia al núcleo. La densidad electrónica cae muy rápido a medida que aumenta la distancia al núcleo. b) Diagrama de contorno de superficie del orbital 1s del hidrógeno.

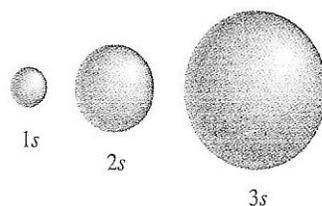


FIGURA 7.18 La figura 7.18 muestra los diagramas de contorno de superficie para los orbitales atómicos 1s, 2s y 3s del hidrógeno. Todos los orbitales s tienen forma esférica pero de distinto tamaño, el cual aumenta con el incremento del número cuántico principal. Aunque se pierden los detalles de la variación de la densidad electrónica dentro del diagrama de contorno, esto no significa una desventaja seria. Por último, las características más importantes de los orbitales atómicos son su forma y tamaño relativos y están representados adecuadamente por estos diagramas de contorno.

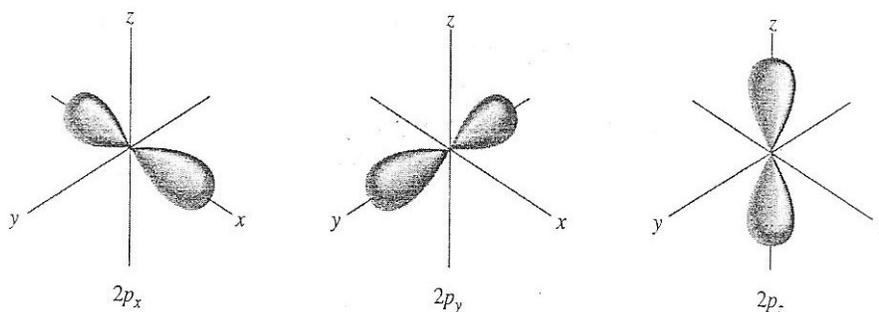


FIGURA 7.19 Diagramas de contorno de superficie de los tres orbitales 2p. Estos orbitales tienen idéntica forma y energía, pero sus orientaciones son distintas. Los orbitales p de números cuánticos principales superiores tienen una forma parecida.

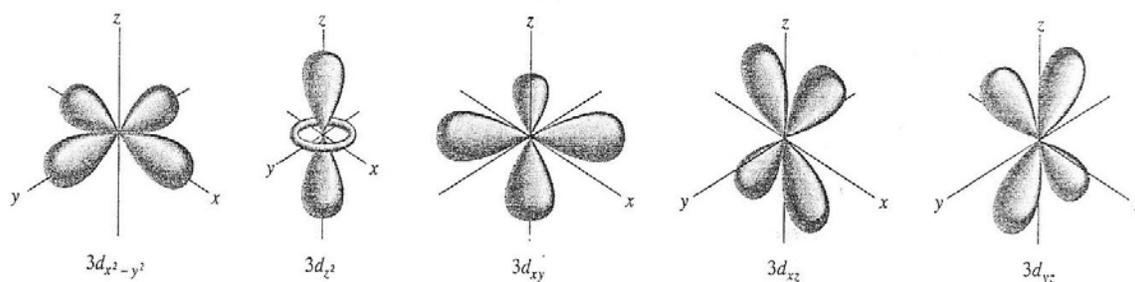


FIGURA 7.20 Diagramas de contorno de superficie de los cinco orbitales 3d. Aunque el orbital  $3d_{z^2}$ , parece distinto, en todos los sentidos es equivalente a los otros cuatro orbitales. Los orbitales d de números cuánticos principales superiores tienen una forma parecida.

Orbitales p. Debe quedar claro que los orbitales p comienzan con el número cuántico principal  $n = 2$ . Si  $n = 1$ , el número cuántico del momento angular  $\ell$  sólo puede adoptar el valor de cero; en consecuencia, sólo hay un orbital 1s. Como se vio antes, cuando  $\ell = 1$ , el número cuántico magnético  $m_\ell$  puede tener valores de  $-1, 0$  y  $1$ . Si se comienza con  $n = 2$  y  $\ell = 1$ , se tienen tres orbitales 2p:  $2p_x, 2p_y$  y  $2p_z$ , (figura 7.19). La letra del subíndice indica el eje a lo largo del cual se orientan los orbitales. Estos tres orbitales p son idénticos en tamaño, forma y energía, y sólo difieren en su orientación. Observe, sin embargo, que no hay una relación simple entre los valores de  $m_\ell$  y las direcciones x, y y z. Para el objetivo que se plantea aquí, sólo es necesario recordar que como hay tres valores posibles de  $m_\ell$ , hay tres orbitales p con distintas orientaciones.

En los diagramas de contorno de superficie de los orbitales p de la figura 7.19 se puede ver que cada orbital p puede ser imaginado como dos lóbulos a los lados opuestos del núcleo. Al igual que los orbitales s, los orbitales p aumentan en tamaño desde 2p a 3p a 4p, y así sucesivamente.

Orbitales d y otros orbitales de mayor energía. Cuando  $\ell = 2$ , existen cinco valores de  $m_\ell$ , que corresponden a cinco orbitales d. El valor mínimo de  $n$  para un orbital d es 3. Como  $\ell$  nunca puede ser mayor que  $n - 1$ , cuando  $n = 3$  y  $\ell = 2$ , se tienen cinco orbitales 3d ( $3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}, 3d_{x^2-y^2}$ , y  $3d_{z^2}$ ), que se muestran en la figura 7.20. Como en el caso de los orbitales p, las diferentes orientaciones de los orbitales d corresponden a los diferentes valores de  $m_\ell$ , pero otra vez no hay una correspondencia entre una orientación dada y un valor de  $m_\ell$ . Todos los orbitales 3d de un átomo tienen idéntica energía. Los orbitales d para los cuales  $n$  es mayor que 3 (4d, 5d, ...) tienen formas similares.

Los orbitales que tienen más energía que los orbitales d se representan con f, g y así sucesivamente. Los orbitales f son importantes para explicar el comportamiento de los elementos con número atómico mayor de 57, aunque es difícil representar su forma. En la química general no es necesario involucrarse con orbitales que tengan valores de  $\ell$  mayor que 3 (los orbitales g y subsecuentes).

Los siguientes dos ejemplos muestran la identificación de los orbitales con los números cuánticos y los cálculos del número total de orbitales asociados a un número cuántico principal dado.

### Ejemplo 7.6

Proporcione una lista con los valores de  $n$ ,  $\ell$  y  $m_\ell$  para los orbitales del subnivel 4d.

Respuesta Como se vio antes, el número dado en la designación del subnivel corresponde al número cuántico principal, en este caso  $n = 4$ . Dado que se trata de orbitales d,  $\ell = 2$ . Los valores de  $m_\ell$  pueden variar desde  $-\ell$  a  $\ell$ . En consecuencia,  $m_\ell$  puede ser -2, -1, 0, 1, 2 (que corresponde a los cinco orbitales d).

### Ejercicio De Práctica

Proporcione los valores de los números cuánticos asociados a los orbitales en el subnivel 3p.

### Ejemplo 7.7

¿Cuál es el número total de orbitales asociados al número cuántico principal  $n = 3$ ?

Respuesta Para  $n = 3$ , los posibles valores  $\ell$  son 0, 1 y 2. Entonces, hay un orbital 3s ( $n = 3$ ,  $\ell = 0$  y  $m_\ell = 0$ ); hay tres orbitales 3p ( $n = 3$ ,  $\ell = 1$  y  $m_\ell = -1, 0, 1$ ); hay cinco orbitales 3d ( $n = 3$ ,  $\ell = 2$  y  $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$ ). Por lo tanto, el número total de orbitales es  $1+3+5 = 9$ .

### Ejercicio De Práctica

¿Cuál es el número total de orbitales asociados al número cuántico principal  $n = 4$ ?

### Las Energías De Los Orbitales

Una vez que se ha comprendido la forma y el tamaño de los orbitales atómicos, se pueden estudiar sus energías relativas y determinar cómo estos niveles de energía influyen en las distribuciones electrónicas reales en los átomos.

De acuerdo con la ecuación (7.4), la energía de un electrón en un átomo de hidrógeno está determinada sólo por su número cuántico principal. Así, las energías de los orbitales del hidrógeno aumentan como sigue (figura 7.21):

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p < 3d < 4s = 4p = 4f < \dots$$

Aunque la distribución de densidad electrónica es diferente en los orbitales 2s y 2p, los electrones del hidrógeno tienen la misma energía, ya sea que estén en el orbital 2s o en el 2p. El orbital 1s en un átomo de hidrógeno corresponde a la condición más estable, el estado fundamental. Un electrón que reside en este orbital será atraído con fuerza por el núcleo porque está más cerca de

él. Un electrón en los orbitales 2s, 2p u otros orbitales superiores en un átomo de hidrógeno estará en un estado excitado.

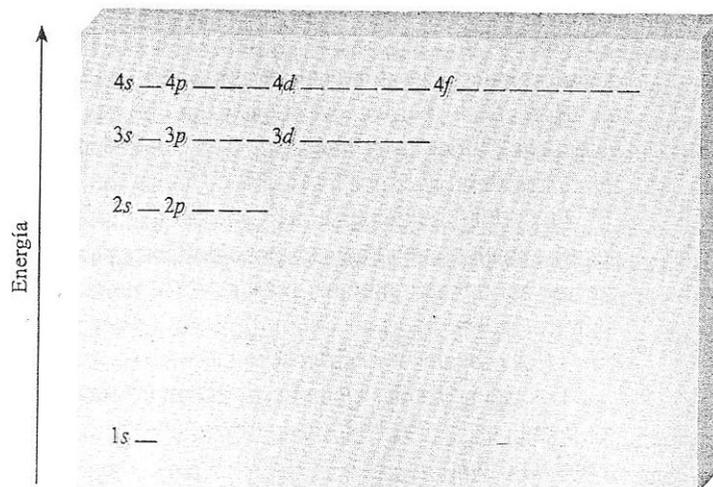


FIGURA 7.21 Niveles de energía de orbitales en un átomo de hidrógeno. Cada línea horizontal pequeña representa un orbital. Todos los orbitales que tienen el mismo número cuántico principal ( $n$ ) tienen la misma energía.

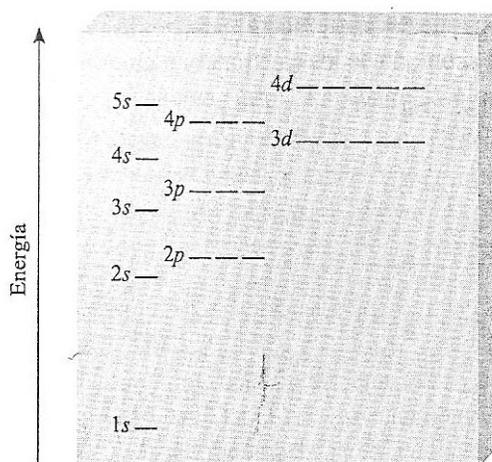


FIGURA 7.22 Niveles de energía de orbitales en un átomo polielectrónico. Observe que el nivel de energía depende tanto del valor de  $n$  como del de  $l$ .

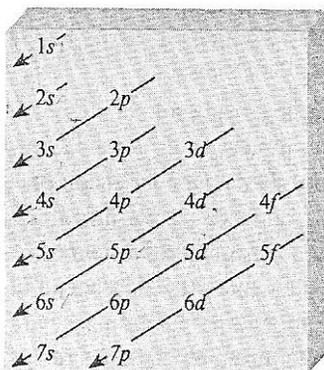


FIGURA 7.23 El orden de llenado de los subniveles atómico en un átomo polieletrónico. Se empieza con el orbital 1s y se continúa hacia abajo siguiendo la dirección de las flechas. Así, el orden de llenado es:  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < \dots$

El diagrama de energía es más complejo para los átomos polieletrónicos que para el del átomo de hidrógeno. La energía de un electrón en estos átomos depende de su número cuántico de momento angular así como de su número cuántico principal (figura 7.22). Para los átomos polieletrónicos, el nivel energético 3d está muy cerca del nivel 4s. La energía total de un átomo, sin embargo, depende no sólo de la suma de las energías de los orbitales; sino también de la energía de repulsión entre los electrones de estos orbitales (cada orbital puede acomodar hasta dos electrones, como se verá en la sección 7.8). Resulta que la energía total de un átomo es menor cuando se llena el subnivel 4s antes que el 3d. La figura 7.23 ilustra el orden de llenado de los orbitales atómicos en los átomos polieletrónicos. En la siguiente sección se considerarán ejemplos específicos.

## 7.8 Configuración Electrónica

Los cuatro números cuánticos  $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$ ,  $m_s$  permiten identificar completamente un electrón en cualquier orbital de cualquier átomo. En cierto sentido, se puede considerar al conjunto de los cuatro números cuánticos como el “domicilio” de un electrón en un átomo, semejante a la manera en que la calle, la ciudad, el estado y el código postal especifican el domicilio de una persona. Por ejemplo, los cuatro números cuánticos para un electrón de un orbital 2s son:  $n = 2$ ,  $\ell = 0$ ,  $m_\ell = 0$  y  $m_s = +1/2$  o  $-1/2$ . No es conveniente anotar todos los números cuánticos individuales, por lo que se prefiere usar la notación simplificada ( $n, \ell, m_\ell, m_s$ ). Para el ejemplo anterior, los números cuánticos pueden ser  $(2, 0, 0, +1/2)$  o  $(2, 0, 0, -1/2)$ . El valor de  $m_s$  no afecta la energía, el tamaño, la forma o la orientación de un orbital, pero determina el acomodo de los electrones en un orbital.

El ejemplo 7.8 muestra la forma en que se asignan los números cuánticos de un electrón en un orbital.

### Ejemplo 7.8

Escriba los cuatro números cuánticos para un electrón en un orbital 3p.

Respuesta Para empezar, se sabe que el número cuántico principal  $n$  es 3 y el número cuántico de

momento angular  $\ell$  debe ser 1 (porque se trata de un orbital p). Para  $\ell = 1$ , existen tres valores de  $m_\ell$  dados por -1, 0, 1. Dado que el número cuántico de espín electrónico  $m_s$  puede ser +1/2 o -1/2, se concluye que hay seis formas posibles de designar al electrón:

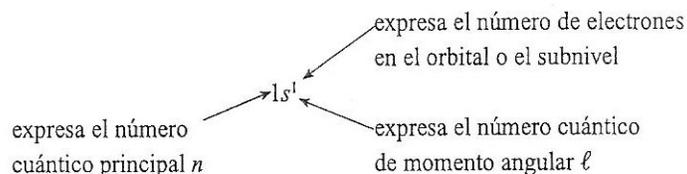
(3, 1, -1, +1/2) (3, 1, -1, -1/2)  
 (3, 1, 0, +1/2) (3, 1, 0, -1/2)  
 (3, 1, 1, +1/2) (3, 1, 1, -1/2)

### Ejercicio De Práctica

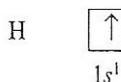
Escriba los cuatro números cuánticos para un electrón en un orbital 5p.

El átomo de hidrógeno es un sistema particularmente simple porque sólo contiene un electrón. El electrón puede ubicarse en un orbital 1s (el estado fundamental), o puede encontrarse en algún orbital de mayor energía (un estado excitado). Para entender el comportamiento electrónico de los átomos polielectrónicos, se debe conocer la configuración electrónica del átomo, es decir, la forma como están distribuidos los electrones entre los distintos orbitales atómicos. Se utilizarán los primeros diez elementos (del hidrógeno al neón) para mostrar las reglas básicas de escritura de las configuraciones electrónicas para los átomos en el estado fundamental. (La sección 7.9 describe la forma en que estas reglas se pueden aplicar para los demás elementos de la tabla periódica.) Recuérdese que el número de electrones de un átomo es igual a su número atómico Z.

La figura 7.21 indica que el electrón de un átomo de hidrógeno en el estado fundamental debe estar en el orbital 1s, de manera que su configuración electrónica es  $1s^1$ :



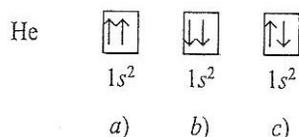
La configuración electrónica también se puede representar por un *diagrama de orbital* que muestra el espín del electrón (véase la figura 7.15):



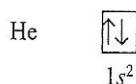
La flecha hacia arriba indica uno de los dos posibles movimientos de espín o giro del electrón. (El electrón pudo ser representado con la flecha hacia abajo.) La caja representa un orbital atómico.

## El Principio De Exclusión De Pauli

Para determinar las configuraciones electrónicas de los átomos polielectrónicos se utiliza el principio de exclusión de Pauli.<sup>13</sup> Este principio establece que dos electrones en un átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos. Si dos electrones en un átomo deben tener los mismos valores de  $n$ ,  $l$  y  $m_l$  (es decir, estos dos electrones están en el mismo orbital atómico), entonces deben tener diferentes valores de  $m_s$ . En otras palabras; sólo dos electrones pueden existir en el mismo orbital atómico, y estos electrones deben tener espines opuestos. Considérese el átomo de helio, el cual tiene dos electrones. Las tres posibles maneras de colocar los dos electrones en el orbital  $1s$  son como sigue:



Los diagramas a) y b) están prohibidos por el principio de exclusión de Pauli. En el inciso a) ambos electrones tienen el espín hacia arriba y tendrían los números cuánticos  $(1, 0, 0, +1/2)$ ; en b), ambos electrones tienen el espín hacia abajo y tendrían los números cuánticos  $(1, 0, 0, -1/2)$ . Entonces, el átomo de helio tiene la siguiente configuración:



Advierta que  $1s^2$  se lee “uno s dos”, no “uno s al cuadrado”.

## Diamagnetismo Y Paramagnetismo

El principio de exclusión de Pauli es uno de los principios fundamentales de la mecánica cuántica. Se puede comprobar con una simple observación. Si dos electrones en el orbital  $1s$  de un átomo de helio tuvieran el mismo espín, o espines paralelos ( $\uparrow\uparrow$  o  $\downarrow\downarrow$ ), sus campos magnéticos netos se reforzarían mutuamente. Dicha distribución haría del helio un átomo paramagnético [figura 7.24a)]. Se conocen como sustancias paramagnéticas a las que son atraídas por un imán. Por otro lado, si los espines del electrón están apareados o son antiparalelos ( $\uparrow\downarrow$  o  $\downarrow\uparrow$ ), los efectos magnéticos se cancelan y el átomo es diamagnético [figura 7.24b)]. Las sustancias diamagnéticas son repelidas ligeramente por un imán.

Las mediciones de las propiedades magnéticas proporcionan la evidencia más directa de las configuraciones electrónicas específicas de los elementos. Los avances en el diseño de instrumentos durante los últimos 20 años permiten no sólo determinar si un átomo es paramagnético, sino también cuántos electrones no apareados están presentes. De manera experimental se ha encontrado que el átomo de helio es diamagnético en el estado fundamental, en concordancia con el principio de exclusión de Pauli. Una regla general útil que no se debe olvidar es que cualquier átomo con un número impar de electrones debe ser paramagnético,

porque se necesita un número par de electrones para completar el apareamiento. Por otro lado, los átomos que contienen un número par de electrones pueden ser diamagnéticos ó paramagnéticos. La razón de este comportamiento se verá en breve.

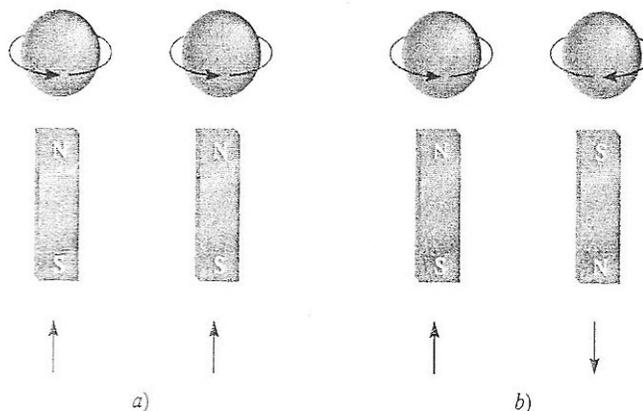
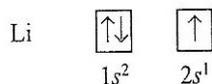


FIGURA 7.24 Espines a) paralelos y b) antiparalelos de dos electrones. En a), los dos campos magnéticos se refuerzan entre sí, y el átomo es paramagnético. En b), los dos campos magnéticos se cancelan mutuamente, y el átomo es diamagnético

Como otro ejemplo, se considerará el átomo de litio ( $Z = 3$ ) que tiene tres electrones. El tercer electrón no puede estar en el orbital  $1s$  porque sería inevitable que tuviera los cuatro números cuánticos iguales al de uno de los dos primeros electrones. Por consiguiente, este electrón “entra” en el siguiente orbital (energéticamente superior), que es el orbital  $2s$  (véase la figura 7.22). La configuración electrónica del litio es  $1s^2 2s^1$ , y su diagrama orbital es



El átomo de litio contiene un electrón desapareado y en consecuencia es paramagnético.

### El Efecto De Pantalla En Átomos Polieletrónicos

¿Por qué razón en los experimentos se encuentra que el orbital  $2s$  se ubica en un nivel de energía menor que el del orbital  $2p$  en un átomo polieletrónico? Al comparar las configuraciones electrónicas  $1s^2 2s^1$  y  $1s^2 2p^1$ , se observa que en ambos casos el orbital  $1s$  está lleno con dos electrones. Como los orbitales  $2s$  y  $2p$  son mayores que el orbital  $1s$ , un electrón en cualquiera de estos orbitales pasará (en promedio) más tiempo lejos del núcleo que un electrón en el orbital  $1s$ . Entonces, se puede decir que un electrón  $2s$  o  $2p$  estará parcialmente “apantallado” de la atracción del núcleo por los electrones  $1s$ . La consecuencia importante del efecto de pantalla es que reduce la atracción electrostática entre los protones del núcleo y el electrón del orbital  $2s$  o  $2p$ .

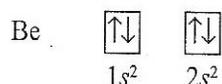
La forma en que varía la densidad electrónica a medida que se aleja del núcleo depende del tipo de orbital. La densidad cerca del núcleo del electrón  $2s$  es mayor que la del  $2p$ . En otras palabras,

un electrón 2s pasa más tiempo (en promedio) cerca del núcleo que un electrón 2p. Por esta razón, se dice que el orbital 2s es más “penetrante” que el 2p y sufre menor apantallamiento por los electrones 1s. De hecho, para el mismo número cuántico principal n, el poder de penetración disminuye a medida que aumenta el número cuántico del momento angular  $l$ , o

$$s > p > d > f > \dots$$

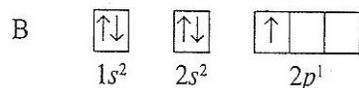
Dado que la estabilidad de un electrón está determinada por la fuerza de atracción al núcleo, se infiere que un electrón 2s tendrá menor energía que un electrón 2p. Dicho de otro modo, para quitar un electrón 2p se necesita menos energía que para un electrón 2s porque el electrón 2p no es atraído con tanta fuerza por el núcleo. El átomo de hidrógeno sólo tiene un electrón, por lo que no presenta dicho efecto de pantalla.

Para continuar con el análisis de los átomos de los primeros diez elementos, la configuración electrónica del berilio ( $Z = 4$ ) en el estado fundamental es  $1s^2 2s^2$ , o



Los átomos de berilio son diamagnéticos, como era de esperarse.

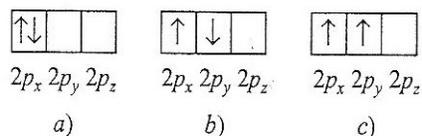
La configuración electrónica del boro ( $Z = 5$ ) es  $1s^2 2s^2 2p^1$ , o



Observe que el electrón no apareado puede estar en el orbital  $2p_x$ ,  $2p_y$  o  $2p_z$ . La elección es completamente arbitraria porque los tres orbitales p tienen energías equivalentes. Como se muestra en el diagrama, los átomos de boro son paramagnéticos.

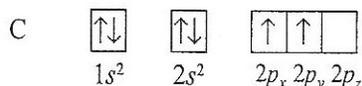
### La Regla De Hund

La configuración electrónica del carbono ( $Z = 6$ ) es  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Las siguientes son diferentes formas de cómo distribuir dos electrones en los tres orbitales p:



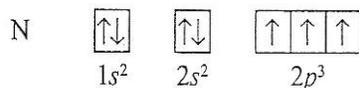
Ninguna de las tres distribuciones viola el principio de exclusión de Pauli, por lo que sólo queda determinar cuál dará la mayor estabilidad. La respuesta la proporciona la regla de Hund,<sup>14</sup> que

establece que la distribución más estable de electrones en los subniveles es aquella que tenga el mayor número de espines paralelos. La distribución en el diagrama c) satisface esta condición. En los dos diagramas a) y b), los dos espines se cancelan mutuamente. Entonces, el diagrama del orbital del carbono es



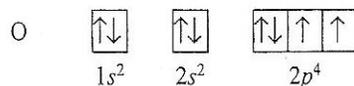
Desde un punto de vista cualitativo, se puede entender por qué se prefiere el diagrama c) sobre el a). En éste, los dos electrones están en el mismo orbital  $2p_x$ , y su cercanía produce una mayor repulsión mutua que cuando ocupan dos orbitales separados, ya sea  $2p_x$  o  $2p_y$ . La elección de la distribución c), respecto de b), es más sutil, pero se puede justificar teóricamente. El hecho de que los átomos de carbono sean paramagnéticos, cada uno con dos electrones no apareados, concuerda con la regla de Hund.

La configuración electrónica del nitrógeno ( $Z = 7$ ) es  $1s^2 2s^2 2p^3$ :

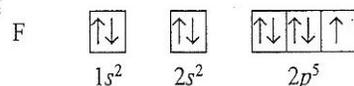


De nuevo la regla de Hund establece que los tres electrones  $2p$  tengan espines paralelos uno respecto del otro; en consecuencia, el átomo de nitrógeno es paramagnético y contiene tres electrones no apareados.

La configuración electrónica del oxígeno ( $Z = 8$ ) es  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Un átomo de oxígeno es paramagnético porque tiene dos electrones no apareados:

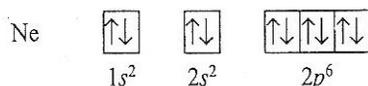


La configuración electrónica del flúor ( $Z = 9$ ) es  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Los nueve electrones se distribuyen como sigue:



Por consiguiente, el átomo de flúor es paramagnético: tiene un electrón no apareado.

En el neón ( $Z = 10$ ), los orbitales  $2p$  están completamente llenos. La configuración electrónica del neón es  $1s^2 2s^2 2p^6$ , y todos los electrones están apareados:



El átomo de neón deberá ser diamagnético, lo cual concuerda con las observaciones experimentales.

### Reglas Generales Para La Asignación De Electrones A Orbitales Atómicos

Con base en los ejemplos previos, se pueden formular algunas reglas generales para determinar el máximo número de electrones que se pueden asignar a los distintos subniveles y orbitales para un valor dado de  $n$ :

- Cada capa o nivel principal de número cuántico  $n$  contiene  $n$  subniveles. Por ejemplo, si  $n = 2$ , hay dos subniveles (dos valores de  $\ell$ ) de números cuánticos de momento angular 0 y 1.
- Cada subnivel de número cuántico  $\ell$  contiene  $2\ell + 1$  orbitales. Por ejemplo, si  $\ell = 1$ , hay tres orbitales p.
- No se pueden colocar más de dos electrones en cada orbital. Por consiguiente, el máximo número de electrones es simplemente el doble del número de orbitales que se emplean.
- Una forma rápida de determinar el máximo número de electrones que puede tener un átomo es utilizar la fórmula  $2n^2$ .

Los ejemplos siguientes muestran el procedimiento para calcular el número de electrones en los orbitales e identificar los electrones con los cuatro números cuánticos.

### Ejemplo 7.9

¿Cuál es el número máximo de electrones que pueden estar presentes en el nivel principal para el que  $n = 3$ ?

Respuesta Cuando  $n = 3$ , entonces  $\ell = 0, 1$  y  $2$ . El número de orbitales para cada valor de  $\ell$  está dado por

Valor de $\ell$	Número de orbitales ( $2\ell + 1$ )
0	1
1	3
2	5

El número total de orbitales es nueve. Como cada orbital puede acomodar dos electrones, el máximo número de electrones que puede haber en los orbitales es  $2 \times 9 = 18$ . O, si se emplea la fórmula  $2n^2$ , se tiene  $n = 3$ , así que  $2(3^2) = 18$ .

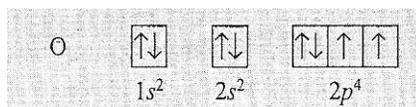
### Ejercicio De Práctica

Calcule el número total de electrones que puede haber en el nivel principal para el que  $n = 4$ .

### Ejemplo 7.10

Un átomo de oxígeno tiene un total de ocho electrones. Escriba los cuatro números cuánticos para cada uno de los ocho electrones en su estado fundamental.

Respuesta Se empieza con  $n = 1$ , así que  $\ell = 0$ , un subnivel que corresponde a un orbital  $1s$ . Este orbital puede acomodar un total de dos electrones. En seguida,  $n = 2$ , y  $\ell$  puede ser 0 o bien 1. El subnivel  $\ell = 0$  contiene un orbital  $2s$  que puede acomodar dos electrones. Los cuatro electrones restantes se colocan en el subnivel  $\ell = 1$ , que contiene tres orbitales  $2p$ . El diagrama del orbital es



Los resultados se resumen en la siguiente tabla

ELECTRÓN	$n$	$\ell$	$m_\ell$	$m_s$	ORBITAL
1	1	0	0	$+\frac{1}{2}$	1s
2	1	0	0	$-\frac{1}{2}$	
3	2	0	0	$+\frac{1}{2}$	2s
4	2	0	0	$-\frac{1}{2}$	
5	2	1	-1	$+\frac{1}{2}$	2p <sub>x</sub> , 2p <sub>y</sub> , 2p <sub>z</sub>
6	2	1	0	$+\frac{1}{2}$	
7	2	1	1	$+\frac{1}{2}$	
8	2	1	1	$-\frac{1}{2}$	

Desde luego, la colocación del octavo electrón en el orbital designado como  $m_\ell = 1$  es arbitraria. También es correcta asignarlo a  $m_\ell = 0$  o  $m_\ell = -1$ .

### Ejercicio De Práctica

Escriba un conjunto completo de números cuánticos para cada uno de los electrones del boro (B).

### 7.9 El Principio De Construcción

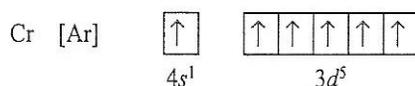
En esta sección se aplicarán al resto de los elementos las reglas utilizadas para escribir configuraciones electrónicas de los primeros diez elementos. Este procedimiento se basa en el principio de Aufbau (la palabra alemana "Aufbau" significa "construcción"). El principio de Aufbau establece que cuando los protones se agregan al núcleo de uno en uno par; construir los elementos, los electrones se suman de la misma forma a los orbitales atómicos. Con este método

se obtiene un conocimiento detallado de la configuración electrónica en el estado fundamental de los elementos. Como se verá después, el conocimiento de las configuraciones electrónicas ayuda a entender y a predecir las propiedades de los elementos, y de igual modo explica por qué la tabla periódica funciona tan bien.

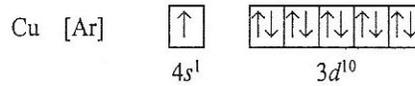
La tabla 7.3 muestra las configuraciones electrónicas de todos los elementos conocidos en su estado fundamental, desde el hidrógeno ( $Z = 1$ ) hasta el elemento Mt ( $Z = 109$ ). Con excepción del hidrógeno y del helio, las configuraciones electrónicas de todos los elementos se representan por un núcleo de gas noble, que muestra entre paréntesis al elemento gas noble que precede al elemento que se considera, seguido por el símbolo de los subniveles más altos llenos de la capa más externa. Advierta que las configuraciones electrónicas de los elementos desde el sodio ( $Z = 11$ ) al argón ( $Z = 18$ ) siguen un patrón similar a las del litio ( $Z = 3$ ) al neón ( $Z = 10$ ).

Como se mencionó en la sección 7.7, en un átomo polieletrónico el subnivel 4s se llena antes que el 3d (véase la figura 7.23). Así, la configuración electrónica del potasio ( $Z = 19$ ) es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ . Como  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  es la configuración electrónica del argón, se puede simplificar la configuración electrónica del potasio al escribir  $[\text{Ar}]4s^2$ , donde  $[\text{Ar}]$  representa el "núcleo de gas noble" del argón. Del mismo modo se puede escribir la configuración electrónica del calcio ( $Z = 20$ ) como  $[\text{Ar}]4s^2$ . La ubicación del último electrón del potasio en el orbital 4s (en lugar del 3d) se apoya con fuerza en la evidencia experimental. Las siguientes comparaciones también sugieren que ésta es la configuración correcta. La química del potasio es muy parecida a la del litio y sodio, los primeros dos miembros de los metales alcalinos. Tanto en el litio como en el sodio, el último electrón está en un orbital s (no hay ambigüedad en la asignación de sus configuraciones electrónicas); en consecuencia, se espera que el último electrón del potasio ocupe el orbital 4s en lugar del 3d.

Los elementos del escandio ( $Z = 21$ ) al cobre ( $Z = 29$ ) son metales de transición. Los metales de transición tienen el subnivel d incompleto, o bien fácilmente dan lugar a cationes que tienen este subnivel incompleto. Considérense los metales de la primera serie de transición, del escandio al cobre. En esta serie los electrones adicionales que se agregan se colocan en los orbitales 3d, de acuerdo con la regla de Hund. Sin embargo, hay dos irregularidades. La configuración electrónica del cromo ( $Z = 24$ ) es  $[\text{Ar}]4s^1 3d^5$  y no  $[\text{Ar}]4s^2 3d^4$ , como se esperaría. Se observa una desviación similar del patrón en el cobre, cuya configuración electrónica es  $[\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$  más que  $[\text{Ar}]4s^2 3d^9$ . La razón de estas irregularidades es que hay una estabilidad ligeramente mayor con los subniveles semillenos ( $3d^5$ ) y completamente llenos ( $3d^{10}$ ). Los electrones del mismo subnivel (en este caso, los orbitales d) tienen la misma energía pero distinta distribución espacial. En consecuencia, su apantallamiento mutuo es relativamente pequeño y los electrones son atraídos con más fuerza por el núcleo cuando tienen la configuración  $3d^5$ . De acuerdo con la regla de Hund, el diagrama orbital para el Cr es



Así, el Cr tiene un total de seis electrones no apareados. El diagrama orbital del cobre es



**TABLA 7.3 Configuración electrónica de los elementos en su estado fundamental.\***

NÚMERO ATÓMICO	SÍMBOLO	CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA	NÚMERO ATÓMICO	SÍMBOLO	CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA	NÚMERO ATÓMICO	SÍMBOLO	CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA
1	H	1s <sup>1</sup>	37	Rb	[Kr]5s <sup>2</sup>	73	Ta	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup>
2	He	1s <sup>2</sup>	38	Sr	[Kr]5s <sup>2</sup>	74	W	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup>
3	Li	[He]2s <sup>1</sup>	39	Y	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>1</sup>	75	Re	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup>
4	Be	[He]2s <sup>2</sup>	40	Zr	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	76	Os	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup>
5	B	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	41	Nb	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>4</sup>	77	Ir	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup>
6	C	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	42	Mo	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>5</sup>	78	Pt	[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>8</sup>
7	N	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	43	Tc	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>	79	Au	[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
8	O	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	44	Ru	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>7</sup>	80	Hg	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
9	F	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	45	Rh	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>8</sup>	81	Tl	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>1</sup>
10	Ne	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	46	Pd	[Kr]4d <sup>10</sup>	82	Pb	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>2</sup>
11	Na	[Ne]3s <sup>1</sup>	47	Ag	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>10</sup>	83	Bi	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>3</sup>
12	Mg	[Ne]3s <sup>2</sup>	48	Cd	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>	84	Po	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>4</sup>
13	Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	49	In	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>1</sup>	85	At	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>5</sup>
14	Si	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	50	Sn	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>2</sup>	86	Rn	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>6</sup>
15	P	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	51	Sb	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>3</sup>	87	Fr	[Rn]7s <sup>1</sup>
16	S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	52	Te	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>4</sup>	88	Ra	[Rn]7s <sup>2</sup>
17	Cl	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	53	I	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>5</sup>	89	Ac	[Rn]7s <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup>
18	Ar	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	54	Xe	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup>	90	Th	[Rn]7s <sup>2</sup> 6d <sup>2</sup>
19	K	[Ar]4s <sup>1</sup>	55	Cs	[Xe]6s <sup>1</sup>	91	Pa	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup>
20	Ca	[Ar]4s <sup>2</sup>	56	Ba	[Xe]6s <sup>2</sup>	92	U	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup>
21	Sc	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>	57	La	[Xe]6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>	93	Np	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup>
22	Ti	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	58	Ce	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup>	94	Pu	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>6</sup>
23	V	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	59	Pr	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>	95	Am	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup>
24	Cr	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	60	Nd	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	96	Cm	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup>
25	Mn	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	61	Pm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	97	Bk	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup>
26	Fe	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	62	Sm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	98	Cf	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>10</sup>
27	Co	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	63	Eu	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	99	Es	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>11</sup>
28	Ni	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	64	Gd	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	100	Fm	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>12</sup>
29	Cu	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	65	Tb	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>	101	Md	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>13</sup>
30	Zn	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	66	Dy	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>	102	No	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup>
31	Ga	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>1</sup>	67	Ho	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>	103	Lr	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup>
32	Ge	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>2</sup>	68	Er	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	104	Rf	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup>
33	As	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup>	69	Tm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>	105	Ha	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup>
34	Se	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>4</sup>	70	Yb	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	106	Sg	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup>
35	Br	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>5</sup>	71	Lu	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	107	Ns	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup>
36	Kr	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup>	72	Hf	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup>	108	Hs	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup>
						109	Mt	[Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>5</sup>

\* El símbolo [He] se denomina *núcleo de gas noble de helio* y representa 1s<sup>2</sup>. [Ne] es el *núcleo de gas noble del neón* y representa 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>. [Ar] es el *núcleo de gas noble del argón* y representa [Ne]3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>. [Kr] es el *núcleo de gas noble del kriptón* y representa [Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>10</sup>4p<sup>6</sup>. [Xe] se denomina *núcleo de gas noble del xenón* y representa [Kr]5s<sup>2</sup>4d<sup>10</sup>5p<sup>6</sup>. [Rn] se llama *núcleo de gas noble del radón* y representa [Xe]6s<sup>2</sup>4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6p<sup>6</sup>.

En este caso también se adquiere mayor estabilidad con el llenado completo de los orbitales 3d.

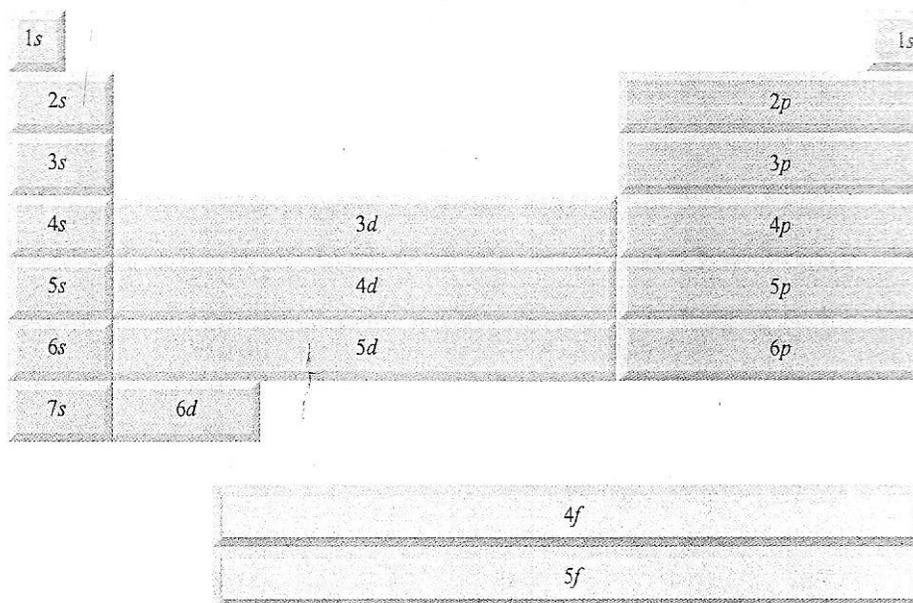


FIGURA 7.25 Clasificación de grupos de elementos de la tabla periódica de acuerdo con el tipo de subnivel siendo llenado con electrones.

Para los elementos del Zn ( $Z = 30$ ) al Kr ( $Z = 36$ ), los subniveles 4s y 4p se llenan con el patrón más sencillo. Con el rubidio ( $Z = 37$ ), los electrones comienzan a entrar por el nivel de energía  $n = 5$ .

La configuración electrónica de los metales de la segunda serie de transición [itrio ( $Z = 39$ ) a plata ( $Z = 47$ )] también es irregular, aunque aquí no se darán más detalles.

El sexto periodo de la tabla periódica comienza con el cesio ( $Z = 55$ ) y el bario ( $Z = 56$ ), cuyas configuraciones electrónicas son  $[\text{Xe}]6s^1$  y  $[\text{Xe}]6s^2$ , respectivamente. En seguida va el lantano ( $Z = 57$ ). De la figura 7.23 se esperaría que después de llenar el orbital 6s se pudieran colocar los electrones en los orbitales 4f. Sin embargo, las energías de los orbitales 5d y 4f están muy cerca; de hecho, para el lantano 4f es un poco mayor en energía que 5d. Por lo que la configuración electrónica del lantano es  $[\text{Xe}]6s^25d^1$  y no  $[\text{Xe}]6s^24f^1$ .

Después del lantano están los 14 elementos [cerio ( $Z = 58$ ) a lutecio ( $Z = 71$ )] que forman la serie de los lantánidos o de las tierras raras. Los metales de las tierras raras tienen incompletos los subniveles 4f o producen con facilidad cationes que tienen los subniveles 4f incompletos. En esta serie, los electrones que se agregan se colocan en los orbitales 4f. Una vez que se llena este subnivel, el siguiente electrón entra en el subnivel 5d, lo cual ocurre en el lutecio. Observe que la configuración electrónica del gadolinio ( $Z = 64$ ) es  $[\text{Xe}]6s^24f^75d^1$  en lugar de  $[\text{Xe}]6s^24f^8$ . Al igual que el cromo, el gadolinio gana más estabilidad al tener subniveles semillenos ( $4f^7$ ).

Los metales de la tercera serie de transición, incluidos el lantano y el hafnio  $Z = 72$  hasta llegar al oro ( $Z = 79$ ), se caracterizan por el llenado de los orbitales 5d. A continuación se llenan los subniveles 6s y 6p, lo cual ocurre hasta el radón ( $Z = 86$ ).

La última hilera de los elementos es la serie de los actínidos, que empieza con el torio ( $Z = 90$ ). La mayoría de estos elementos no se encuentran en la naturaleza sino que se han sintetizado.

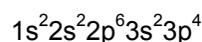
Con pocas excepciones, es posible escribir la configuración electrónica de cualquier elemento, utilizando como guía la figura 7.23. Los elementos que requieren un cuidado particular son los que pertenecen a los metales de transición, los lantánidos y los actínidos. Como se mencionó antes, para valores grandes del número cuántico principal  $n$ , el orden de llenado de los subniveles se puede invertir desde un elemento al siguiente. En la figura 7.25 se agrupan los elementos de acuerdo con el tipo de subnivel en que se coloca el electrón más externo.

### Ejemplo 7.11

Escriba la configuración electrónica del azufre y del paladio, que son diamagnéticos.

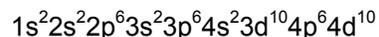
Respuesta Azufre ( $Z = 16$ )

1. El azufre tiene 16 electrones.
2. Se necesitan 10 electrones para completar el primero y segundo periodos ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ). Esto deja 6 electrones para llenar el orbital 3s y parcialmente los orbitales 3p. Así, la configuración electrónica del S es



Paladio ( $Z = 46$ )

1. El paladio tiene 46 electrones.
2. Se necesitan 36 electrones para completar el cuarto periodo, y los 10 restantes se distribuyen entre los orbitales 5s y 4d. Las tres opciones son: a)  $4d^{10}$ , b)  $4d^9 5s^1$  y c)  $4d^8 5s^2$ . Como el paladio es diamagnético su configuración electrónica debe ser



o simplemente  $[\text{Kr}]4d^{10}$ . Las configuraciones en las opciones b y c darían átomos de Pd paramagnéticos

## Ejercicio De Práctica

Escriba la configuración electrónica del estado fundamental del fósforo (P).

## Resumen De Ecuaciones Clave

$u = \lambda v$  (7.1) Relaciona la velocidad de una onda con su longitud de onda y frecuencia.

$E = hv$  (7.2) Relaciona la energía de un cuanto (y de un fotón) con frecuencia.

$E_n = -R_H \left( \frac{1}{n^2} \right)$  (7.4) Energía de un electrón de un átomo de hidrógeno en el estado  $n$ ésimo.

$\Delta E = hv = R_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$  (7.5) Energía de un fotón emitido cuando el electrón experimenta una transición desde el nivel  $n_i$  al nivel  $n_f$

$\lambda = \frac{h}{mv}$  (7.7) Relaciona la longitud de onda de una partícula con su masa  $m$  y su velocidad  $v$ .

$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$  (7.8) Expresión para calcular la incertidumbre en la posición o en el momento de una partícula.

## Resumen De Hechos Y Conceptos

1. La teoría cuántica desarrollada por Planck explica de manera adecuada la emisión de la radiación por sólidos calentados. La teoría cuántica establece que la energía radiante es emitida por átomos y moléculas en cantidades discretas pequeñas (cuantos), y no en forma continua. Este comportamiento está gobernado por la relación  $E = hv$ , donde  $E$  es la energía de la radiación,  $h$  es la constante de Planck y  $v$  es la frecuencia de la radiación. La energía siempre se emite en múltiplos enteros de  $hv$  ( $1hv$ ,  $2hv$ ,  $3hv$ ...).

2. Con la teoría cuántica, Einstein resolvió otro misterio de la física: el efecto fotoeléctrico. Einstein propuso que la luz se puede comportar como una corriente de partículas (fotones).

3. El espectro de líneas del hidrógeno, que aún era un misterio para los físicos del siglo XIX, también fue explicado por medio de la teoría cuántica. Bohr desarrolló un modelo del átomo de hidrógeno en el que la energía de su único electrón está cuantizada, es decir, limitada a ciertos valores de energía determinados por un entero, el número cuántico principal.

4. Un electrón en su estado energético más estable está en su estado fundamental, y un electrón que está en un nivel energético superior al del nivel fundamental está en un estado excitado. En el

modelo de Bohr, un electrón emite un fotón cuando pasa de un estado de mayor energía (un estado excitado) a otro de menor energía (el estado fundamental u otro estado menos excitado). La liberación de cantidades específicas de energía en forma de fotones explica las líneas en el espectro de emisión del hidrógeno.

5. De Broglie amplió la descripción de Einstein del comportamiento dual de la luz como onda y partícula a toda la materia en movimiento. La longitud de onda de una partícula en movimiento de masa  $m$  y velocidad  $v$  está dada por la ecuación  $\lambda = h/mv$  formulada por De Broglie.

6. La ecuación de Schrödinger describe los movimientos y energías de partículas submicroscópicas. Esta ecuación revolucionó la mecánica cuántica y abrió una nueva era para la física.

7. La ecuación de Schrödinger permite conocer los posibles estados energéticos del electrón de un átomo de hidrógeno y la probabilidad de hallarlo en una región particular alrededor del núcleo. Estos resultados se pueden aplicar con una exactitud razonable a los átomos polieletrónicos.

8. Un orbital atómico es una función ( $\psi$ ) que define la distribución de la densidad electrónica ( $\psi^2$ ) en el espacio. Los orbitales se representan por medio de diagramas de densidad electrónica o por diagramas de contorno de superficie.

9. Cada electrón de un átomo está definido por cuatro números cuánticos: el número cuántico principal  $n$ , que identifica el nivel de energía principal o la capa del orbital; el número cuántico del momento angular  $l$ , que determina la forma del orbital; el número cuántico magnético  $m_l$ , que especifica la orientación del orbital en el espacio; y el número cuántico de espín electrónico  $m_s$ , que indica la dirección del espín electrónico en su propio eje.

10. El orbital individual  $s$  en cada nivel de energía es esférico y está centrado alrededor del núcleo. Cada uno de los tres orbitales  $p$  presentes en el nivel  $n = 2$  y superiores tienen dos lóbulos, y los pares de lóbulos están colocados formando ángulos rectos entre sí. A partir de  $n = 3$ , hay cinco orbitales  $d$ , de formas y orientaciones más complejas.

11. La energía del electrón de un átomo de hidrógeno sólo está determinada por su número cuántico principal. En los átomos polieletrónicos, el número cuántico principal y el número cuántico del momento angular determinan la energía del electrón.

12. Dos electrones en un mismo átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos (principio de exclusión de Pauli).

13. La distribución más estable de los electrones en un subnivel es aquella que tiene el mayor número de espines paralelos (regla de Hund). Los átomos con uno o más espines electrónicos desapareados son paramagnéticos. Los átomos que tienen todos los electrones apareados son diamagnéticos.

14. El principio de Aufbau proporciona la guía para la construcción de los elementos. La tabla periódica clasifica a los elementos de acuerdo con sus números atómicos, y por lo tanto, por las configuraciones electrónicas de sus átomos.

## Notas

1 Max Karl Planck (1858-1947). Físico alemán que recibió el Premio Nobel de Física en 1918 por su teoría cuántica. También hizo contribuciones importantes a la termodinámica y otras áreas de la física.

2 Albert Einstein (1879-1955). Físico estadounidense nacido en Alemania, es considerado por muchos como uno de los dos físicos más grandes que ha conocido el mundo (el otro es Isaac Newton). Los tres artículos (sobre la relatividad especial, el movimiento browniano y el efecto fotoeléctrico) que publicó en 1905, mientras estaba empleado como ayudante técnico en la oficina de patentes en Berna, Suiza, influyeron profundamente en el desarrollo de la física. En 1921 recibió el Premio Nobel en física por su explicación del efecto fotoeléctrico.

3 Niels Henrk David Bohr (1885-1962). Físico danés. Uno de los fundadores de la física moderna, recibió el Premio Nobel en Física en 1922 por su teoría que explicaba el espectro del átomo de hidrógeno.

4 Johannes Robert Rydberg (1854-1919). Físico sueco. La contribución más importante de Rydberg a la física fue su estudio de las líneas espectrales de muchos elementos.

5 Louis Victor Pierre Raymond Duc de Broglie (1892-1977). Físico francés. Miembro de una noble y antigua familia francesa, tenía título de príncipe. En su disertación doctoral propuso que la materia y la radiación tenían propiedades de onda y de partícula. Por este trabajo recibió el Premio Nobel de Física en 1929.

6 Clinton Joseph Davisson (1881-1958). Físico estadounidense. Compartió con G. P. Thomson el Premio Nobel de Física en 1937 por la demostración de las propiedades ondulatorias de los electrones.

7 Lester Halbert Germer (1896-1972). Físico estadounidense. Descubrió (con Davisson) las propiedades ondulatorias de los electrones.

8 George Paget Thomson (1892-1975). Físico inglés. Hijo de J. J. Thomson recibió, junto con Clinton Davisson, el Premio Nobel de Física en 1937 por su demostración de las propiedades ondulatorias de los electrones.

9 Werner Karl Heisenberg (1901-1976). Físico alemán que contribuyó a la fundación de la teoría cuántica moderna y recibió el Premio Nobel de Física en 1932.

10 Erwin Scchrödinger (1887-1961). Físico austriaco autor de teoría de la mecánica ondulatoria, que sentó las bases para la teoría cuántica moderna. Recibió el Premio Nobel de Física en 1933.

11 Otto Stern (1888-1969). Físico alemán. Hizo contribuciones importantes en el estudio de las propiedades magnéticas de los átomos y la teoría cinética de los gases. Stern fue reconocido con el Premio Nobel de Física en 1943.

12 Walther Gerlach (1889-1979). Físico alemán. Su principal área de investigación fue la teoría cuántica.

13 Wolfgang Pauli (1900-1958). Físico austriaco que contribuyó a la fundación de la mecánica cuántica. Recibió el Premio Nobel de Física en 1945.

14 Frederick Hund (1896- ). Físico alemán que trabajó principalmente en mecánica cuántica, pero que también colaboró en el desarrollo de la teoría del orbital molecular del enlace químico.