

## Capítulo 4. Átomos Polieletrónicos.

### **Objetivos:**

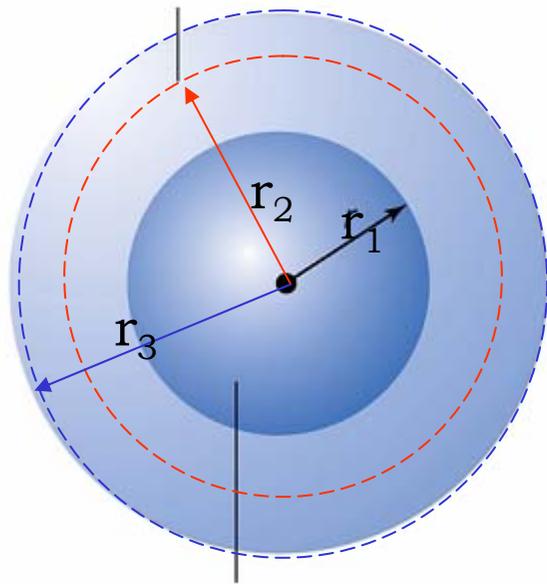
- Introducción del concepto de carga nuclear efectiva del orbital atómico. Contribución de las repulsiones interelectrónicas.
- Justificación cualitativa del valor de la constante de pantalla del orbital atómico en razón de su función radial. Penetración y apantallamiento orbital
- Energía de los orbitales atómicos
- Estructura electrónica de los átomos polieletrónicos
  - Principio de “aufbau”
  - Principio de exclusión de Pauli
  - Regla de máxima multiplicidad de Hund
- Justificación de la Tabla Periódica de los elementos
- Núcleo electrónico y electrones de valencia.

# Átomo Polieletrónico

Carga del núcleo:  $+Ze$

Número de electrones:  $N$

● **La Ecuación de Schrödinger:**  $\hat{H} \Psi = E \Psi$



- Hay un término de  $T$ , energía cinética para cada electrón
- Hay un término de energía potencial electrostático atractivo entre cada electrón y el núcleo. Solo depende de  $r_i$  (distancia  $e_i$  y el núcleo)
- Hay un término de energía potencial electrostático repulsivo entre cada par de electrones. Depende de  $r_{ij}$  (distancia entre  $e_i$  y  $e_j$ )

## ● Modelo de la aproximación orbital

- Cada electrón se mueve en un campo de potencial resultante de la acción del núcleo y la del resto de los electrones de la corteza. Equivale a sustituir todas las cargas (la nuclear y la del resto de los N-1 electrones) por una sola, situada en la posición del núcleo, con valor  $Z_{ef}$ , **carga nuclear efectiva**.

$$Z_{ef} = Z - \sigma \quad \sigma = \text{Constante de Pantalla}$$

- En un campo atractivo de carga  $Z_{ef}e$ , el electrón, está descrito por una función de onda de tipo hidrogenoide  $\psi$  (1s, 2s, 2p.....)

$$\psi_i(\mathbf{q}_i) = R_{n,l}(r_i)Y_{l,m}(\theta_i,\phi_i)$$

- La energía de un orbital en un átomo polieléctronico es la del orbital hidrogenoide correspondiente

$$E_i = -R \frac{Z_{ef,i}^2}{n^2}$$

- La función de onda total,  $\Psi$ , de un átomo de N electrones puede expresarse como el producto de las N funciones de onda de cada uno de esos electrones.

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \psi_1(\mathbf{q}_1) \psi_2(\mathbf{q}_2) \dots \psi_N(\mathbf{q}_N)$$

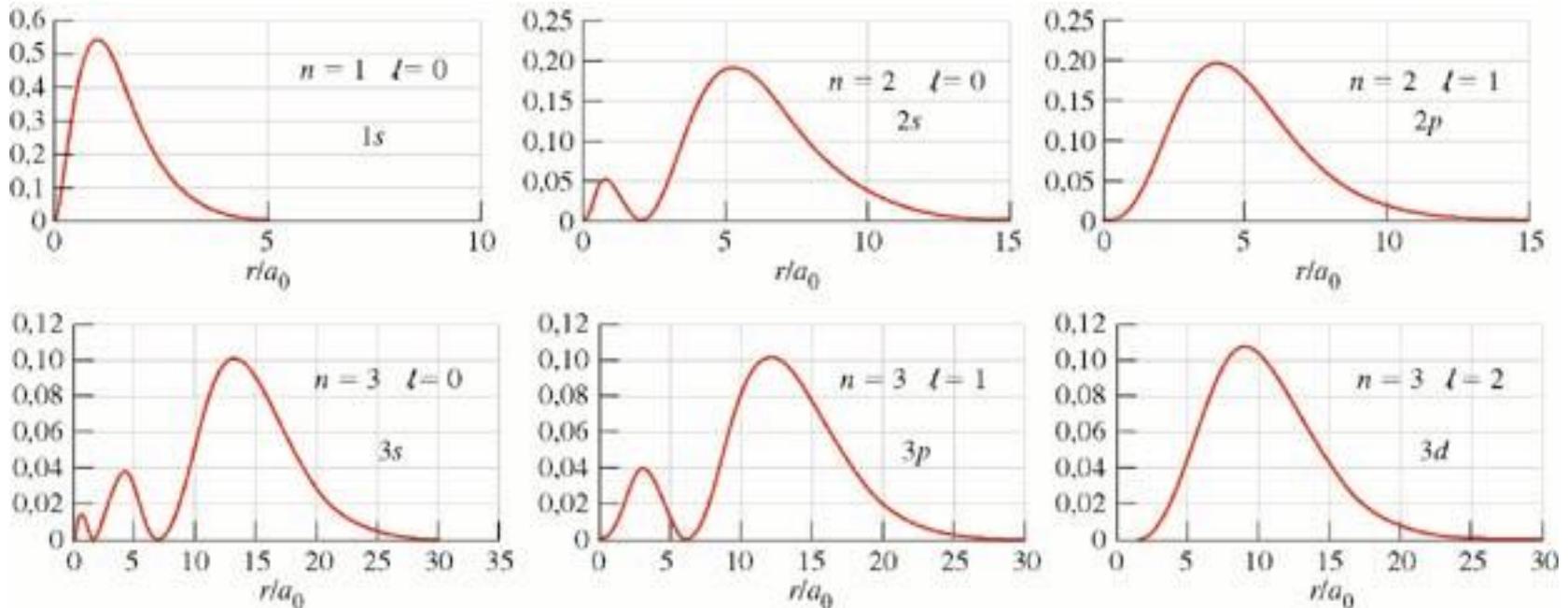
*(electrones independientes)*

- La Energía total, E, de un átomo de N electrones puede expresarse como la suma de las N energías de los orbitales hidrogenoides correspondientes

$$\mathbf{E} = \sum E_i$$

*(electrones independientes)*

## Apantallamiento:



**Cuadro de repaso:** *Funciones de distribución radial de los orbitales hidrogenoides. Calculados con  $Z=1$*

- El tamaño del orbital, para igual valor de  $Z$ , depende fundamentalmente de  $n$ . Los electrones de la capa K están “dentro” de los de la capa L, M, N...
- Los orbitales de la capa L “*penetran*” en los orbitales de la capa K, por lo que **estos** (Capa K) no apantallan a aquellos (capa L) totalmente (disminución de una unidad de carga)
- Los orbitales de la capa M, N.. Prácticamente *no penetran* en los orbitales de la capa K, por lo que **estos** (Capa K) apantallan a aquellos (capa M, N,...) totalmente (disminución de una unidad de carga)
- Los orbitales de tipo *d*, *apenas penetran en los de la capa anterior*. Es un orbital muy “apantallado” por los orbitales de las capas inferiores y por los de su propia capa, *s* y *p*.

## Átomos Polieletrónicos

	n	1	2	2	3	3
Z		1s	2s	2p	3s	3p
1	H	1				
2	He	1,69				
3	Li	2,69	1,28			
4	Be	3,68	1,91			
5	B	4,68	2,58	2,42		
6	C	5,67	3,22	3,14		
7	N	6,66	3,85	3,83		
8	O	7,66	4,49	4,45		
9	F	8,65	5,13	5,10		
10	Ne	9,64	5,76	5,76		
11	Na	10,63	6,57	6,80	2,51	
12	Mg	11,61	7,39	7,83	3,31	
13	Al	12,59	8,21	8,96	4,12	4,07
14	Si	13,57	9,02	9,94	4,90	4,29
15	P	14,56	9,82	10,96	5,64	4,89
16	S	15,54	10,63	11,98	6,37	5,48
17	Cl	16,52	11,43	12,99	7,07	6,12
18	Ar	17,51	12,23	14,01	7,76	6,76

Valores Teóricos calculados de la  $Z_{ef}$  de los orbitales de los primeros 18 elementos. (Método del Campo Autoconsistente de Hartree-Fock)

### Conclusiones:

- Para un orbital cualquiera,  $Z_{ef}$  aumenta con el número  $n$
- En la capa de valencia,
 
$$Z_{ef}(s) > Z_{ef}(p) > Z_{ef}(d) > Z_{ef}(f)$$
 consecuencia de su apantallamiento por los electrones internos y los de su capa.
- Cuanto mayor es el poder penetrante de un orbital, tanto mayor será su poder de apantallamiento.
- Cuanto menor sea el poder de penetración de un orbital, mejor será apantallado por los otros orbitales.
- Los electrones de las capas externas “apenas” contribuyen al apantallamiento de una capa.

**Reglas empíricas de Slater para la determinación de  $\sigma$**

Tamaño medio del orbital i :

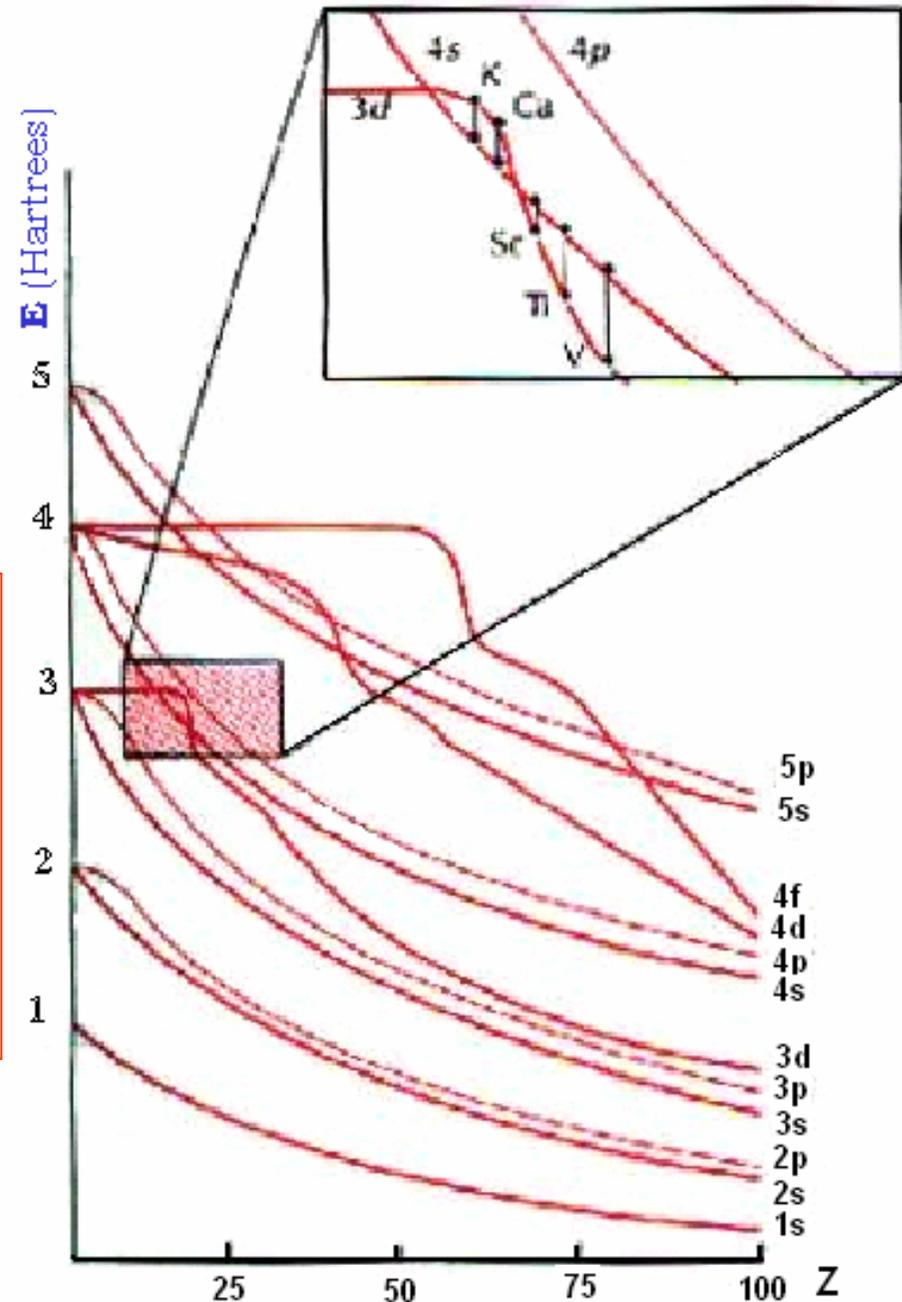
$$\bar{r}_{n,l} = \frac{n^2 a_0}{Z_{ef}} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}$$

Energía del orbital i :

$$E_i = -R \frac{Z_{ef,i}^2}{n^2}$$

La diferente distribución electrónica (forma y tamaño) de los diferentes orbitales hace que las constantes de pantalla dependan de cada tipo de orbital y de cada átomo, por tanto los orbitales con igual valor de n y distinto valor de l dejan de ser orbitales degenerados.

Variación de la energía de los OA con Z.  
Valores teóricos calculados con el Método de Campo Autoconsistente de Hartree-Fock



## ● Configuraciones electrónicas de los átomos

- **Principio de construcción, de “aufbau” o de “building-up”:** En los átomos polieletrónicos en su configuración electrónica fundamental, las funciones de onda de sus diferentes electrones son aquellas que corresponden a los orbitales de menor energía.

¿Cuántos electrones pueden estar descritos por la misma función orbital-espín?

- **Principio de Exclusión de Pauli:** En un átomo polieletrónico no pueden existir dos electrones con la misma función orbital-espín, es decir con los cuatro números cuánticos iguales ( $n, l, m, m_s$ )  
Dos electrones pueden tener la misma función orbital si tienen diferente función de espín (apareados).

Configuración electrónica fundamental del He:  $1s^2$

Configuración electrónica fundamental del Li:  $1s^2 2s^1$

- **Regla de máxima multiplicidad de Hund:** Cuando varios electrones están descritos por orbitales degenerados, la mayor estabilidad energética es aquella en donde los espines electrónicos están desapareados (correlación de espines)

$$3 \text{ electrones } 2p; \quad p_x^1 p_y^1 p_z^1 < p_x^2 p_y^1 p_z^0 \\ (p_x^2 p_y^1 p_z^0 = p_x^0 p_y^1 p_z^2 = p_x^1 p_y^0 p_z^2 = p_x^2 p_y^0 p_z^1 = \dots)$$

• Configuraciones electrónicas fundamentales:

	Z	1s	2s	2p	2p	2p	Notación <b>spdf</b>
H	1	↑					1s <sup>1</sup>
He	2	↑↓					1s <sup>2</sup>
Li	3	↑↓	↑				1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>
Be	4	↑↓	↑↓				1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>
B	5	↑↓	↑↓	↑			1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>
C	6	↑↓	↑↓	↑	↑		1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
N	7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>
O	8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
F	9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>
Ne	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>

notación por cajas



• **La Tabla Periódica de los elementos:**  
**Grupo**

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII	
	Bloque s		Bloque d										Bloque p						
1	<sup>1</sup> H																		<sup>2</sup> He
2	<sup>3</sup> Li	<sup>4</sup> Be											<sup>5</sup> B	<sup>6</sup> C	<sup>7</sup> N	<sup>8</sup> O	<sup>9</sup> F	<sup>10</sup> Ne	
3	<sup>11</sup> Na	<sup>12</sup> Mg											<sup>13</sup> Al	<sup>14</sup> Si	<sup>15</sup> P	<sup>16</sup> S	<sup>17</sup> Cl	<sup>18</sup> Ar	
4	<sup>19</sup> K	<sup>20</sup> Ca	<sup>21</sup> Sc	<sup>22</sup> Ti	<sup>23</sup> V	<sup>24</sup> Cr	<sup>25</sup> Mn	<sup>26</sup> Fe	<sup>27</sup> Co	<sup>28</sup> Ni	<sup>29</sup> Cu	<sup>30</sup> Zn	<sup>31</sup> Ga	<sup>32</sup> Ge	<sup>33</sup> As	<sup>34</sup> Se	<sup>35</sup> Br	<sup>36</sup> Kr	
5	<sup>37</sup> Rb	<sup>38</sup> Sr	<sup>39</sup> Y	<sup>40</sup> Zr	<sup>41</sup> Nb	<sup>42</sup> Mo	<sup>43</sup> Tc	<sup>44</sup> Ru	<sup>45</sup> Rh	<sup>46</sup> Pd	<sup>47</sup> Ag	<sup>48</sup> Cd	<sup>49</sup> In	<sup>50</sup> Sn	<sup>51</sup> Sb	<sup>52</sup> Te	<sup>53</sup> I	<sup>54</sup> Xe	
6	<sup>55</sup> Cs	<sup>56</sup> Ba	71La/Lu	<sup>72</sup> Hf	<sup>73</sup> Ta	<sup>74</sup> W	<sup>75</sup> Re	<sup>76</sup> Os	<sup>77</sup> Ir	<sup>78</sup> Pt	<sup>79</sup> Au	<sup>80</sup> Hg	<sup>81</sup> Tl	<sup>82</sup> Pb	<sup>83</sup> Bi	<sup>84</sup> Po	<sup>85</sup> At	<sup>86</sup> Rn	
7	<sup>87</sup> Fr	<sup>88</sup> Ra	89- 103Ac/Lr	<sup>104</sup> Rf	<sup>105</sup> Db	<sup>106</sup> Sg	<sup>107</sup> Bh	<sup>108</sup> Hs	<sup>109</sup> Mt	<sup>110</sup> Uun	<sup>111</sup> Uuu	<sup>112</sup> Uub	<sup>113</sup> Uut						

Bloque f														
<sup>57</sup> La	<sup>58</sup> Ce	<sup>59</sup> Pr	<sup>60</sup> Nd	<sup>61</sup> Pm	<sup>62</sup> Sm	<sup>63</sup> Eu	<sup>64</sup> Gd	<sup>65</sup> Tb	<sup>66</sup> Dy	<sup>67</sup> Ho	<sup>68</sup> Er	<sup>69</sup> Tm	<sup>70</sup> Yb	<sup>71</sup> Lu
<sup>89</sup> Ac	<sup>90</sup> Th	<sup>91</sup> Pa	<sup>92</sup> U	<sup>93</sup> Np	<sup>94</sup> Pu	<sup>95</sup> Am	<sup>96</sup> Cm	<sup>97</sup> Bk	<sup>98</sup> Cf	<sup>99</sup> Es	<sup>100</sup> Fm	<sup>101</sup> Md	<sup>102</sup> No	<sup>103</sup> Lr

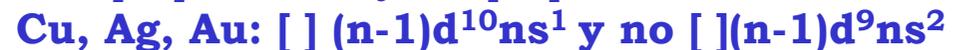
Diagram labels and arrows:

- Alcalinos** (Group 1)
- Alcalinotérreos** (Group 2)
- Lantánidos** (Block f, rows 6-7, columns 3-10)
- Actínidos** (Block f, rows 6-7, columns 11-14)
- Elementos de transición** (Groups 3-10)
- Elementos representativos** (Groups 1, 2, 13-18)
- Tierras raras o elementos de doble transición** (Groups 3-10)
- Halógenos** (Group 17)
- Gases Nobles** (Group 18)

**Ejemplo de configuración electrónica fundamental:**



**Algunas excepciones:**



- **Electrones de Valencia:** Los electrones mas externos de un átomo
- **Núcleo Electrónico o Electrones Internos:** El resto de sus electrones
- **Valencia Química de un elemento:** Capacidad para combinarse con otros elementos. Está condicionada por su número de electrones de valencia del átomo.

Configuración en **capa cerrada** Si el átomo tiene toda su capa de valencia completa. Gases Nobles. Gran estabilidad química.

En su combinación con otros elementos (formación de moléculas), la tendencia del átomo es, hacia la adquisición de su configuración en capa completa, cediendo electrones, aceptando electrones o compartiendo electrones con los otros elementos.

- Elementos representativos: forman los electrones de valencia los  $ns$  y los  $np$
- Elementos del bloque  $d$ : forman los electrones de valencia los  $ns$  y los  $(n-1)d$
- Elementos del bloque  $f$ : forman de los electrones de valencia los  $ns$ , el  $(n-1)d$  y los  $(n-2)f$

**Bibliografía**

*Química General. Vol 1. Enlace Químico y Estructura de la Materia. 8ª Ed. R.H. PETRUCCI, W.S. HARWOOD, F.G. HERRING. Prentice Hall. Madrid. 2002*

*Química y Reactividad Química. 5ª ed. J. C. KOTZ, P.M. TREICHEL. Ed. Paraninfo-Thomson Learning. Madrid. 2003*

*Estructura Atómica y Enlace Químico. J. CASABO Ed. Reverté, 1996*