



QUÍMICA

2º Bachillerato

Tema 1: Estructura de la
materia

TEMA 1. ESTRUCTURA DE LA MATERIA

CONTENIDOS.

- 1.- Radiación electromagnética y espectros atómicos.
 - 1.1. Espectros atómicos.
 - 1.2. Series espectrales.
 - 1.3. Ley de Rygberg.
- 2.- Orígenes de la teoría cuántica.
 - 2.1. Hipótesis de Plank. Cuantización de la energía.
 - 2.2. Efecto fotoeléctrico. Teoría corpuscular.
- 3.- Modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno.
- 4.- Principios básicos de la mecánica cuántica.
 - 4.1. Hipótesis de De Broglie: dualidad onda-corpúsculo.
 - 4.2. Principio de incertidumbre de Heisenberg.
 - 4.3. Orbitales atómicos
- 5.- Modelo cuántico para el átomo de hidrógeno.
 - 5.1. Números cuánticos.
- 6.- Configuración electrónica.
 - 6.1. Principio de mínima energía (aufbau)
 - 6.2. Regla de Hund.
 - 6.3. Principio de exclusión de Pauli.

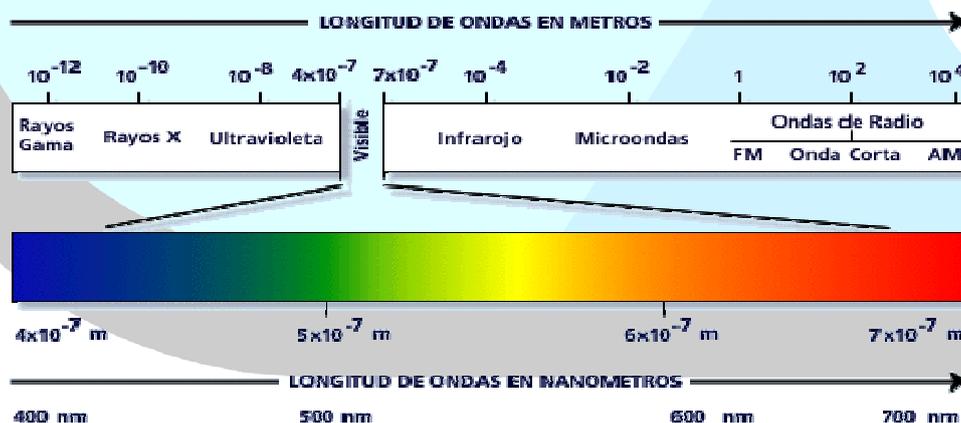
RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA Y ESPECTROS ATÓMICOS.

Una onda electromagnética consistía en la oscilación de un campo eléctrico y otro magnético en direcciones perpendiculares, entre sí, y a su vez, perpendiculares ambos a la dirección de propagación.

La radiación electromagnética viene determinada por su frecuencia "ν" o por su longitud de onda "λ", relacionadas entre sí por:

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

Se llama **espectro electromagnético** al conjunto de todas las radiaciones electromagnéticas



desde muy bajas longitudes de ondas como los rayos (10^{-12} m) hasta kilómetros (ondas de radio).

ESPECTROS ATÓMICOS.

Cuando a los elementos en estado gaseoso se les suministra energía (descarga eléctrica, calentamiento...) éstos emiten radiaciones de determinadas longitudes de onda.

Estas radiaciones dispersadas en un prisma de un espectroscopio se ven como una serie de rayas, y el conjunto de las mismas es lo que se conoce como **espectro de emisión**.

Igualmente, si una luz continua atraviesa una sustancia, ésta absorbe unas determinadas radiaciones que aparecen como rayas negras en el fondo continuo (**espectro de absorción**).

SERIES ESPECTRALES.

Las diferentes líneas que aparecieron en el espectro del hidrógeno se podían agrupar en diferentes series cuya longitud de onda es más parecida:

- Serie **Lyman**: zona ultravioleta del espectro.
- Serie **Balmer**: zona visible del espectro.
- Serie **Paschen** zona infrarroja del espectro.
- Serie **Bracket**: zona infrarroja del espectro.
- Serie **Pfund**: zona infrarroja del espectro.

LEY DE RYDBERG.

La relación entre las longitudes de onda de las distintas rayas del espectro del hidrógeno viene dada por la expresión:

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

Donde n_1 y n_2 son números naturales, cumpliéndose siempre que $n_2 > n_1$, con lo que el paréntesis queda positivo. R es una constante llamada constante de Rydberg cuyo valor es: $R = 1,0968 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$.

- Si $n_1 = 1$; $n_2 = 2, 3, 4, 5, \dots$ Serie Lyman
- Si $n_1 = 2$; $n_2 = 3, 4, 5, 6, \dots$ Serie Balmer
- Si $n_1 = 3$; $n_2 = 4, 5, 6, 7, \dots$ Serie Paschen
- Si $n_1 = 4$; $n_2 = 5, 6, 7, 8, \dots$ Serie Bracket
- Si $n_1 = 5$; $n_2 = 6, 7, 8, 9, \dots$ Serie Pfund .

ORÍGENES DE LA TEORÍA CUÁNTICA.

El modelo de Rutherford, basado en la concentración de carga positiva en el núcleo de los átomos girando los electrones en órbitas a enorme distancia del núcleo en relación a su tamaño, explicaba la

gran penetrabilidad de determinadas partículas en la materia. Sin embargo, pronto se vieron algunos inconvenientes que sugerían que debía cambiarse la teoría atómica:

- Explicación de los espectros atómicos.
- La no emisión de energía por el giro de los electrones (se sabía por entonces que al girar partículas cargadas, éstas deberían emitir energía en forma de radiación electromagnética, lo que inevitablemente conduciría a los electrones a “caer” hacia el núcleo produciendo un colapso de los átomos).

Esto iba en contra de la estabilidad observada de los átomos. Igualmente, las líneas espectrales deberían ser explicadas a partir de una nueva teoría atómica.

HIPÓTESIS DE PLANK. CUANTIZACIÓN DE LA ENERGÍA.

El estudio de estas rayas espectrales permitió relacionar la emisión de radiaciones de determinada “ ν ” con cambios energéticos asociados a saltos electrónicos. Así Plank supuso que la energía estaba cuantizada, al igual que ocurría con la masa o la carga; es decir, la energía absorbida o desprendida de los átomos sería un múltiplo de una cantidad establecida o “cuanto” que correspondería a la energía correspondiente a la energía emitida o absorbida por un átomo.

Así, si un átomo emite radiación de frecuencia “ ν ”, la energía desprendida por dicho átomo sería:

$$E = h \times \nu$$

Ejemplo:

¿Puede un elemento cuya única raya del visible tenga una longitud de onda de $5,89 \times 10^{-7} \text{ m}$ absorber una radiación de $4,70 \times 10^{-19} \text{ J}$?

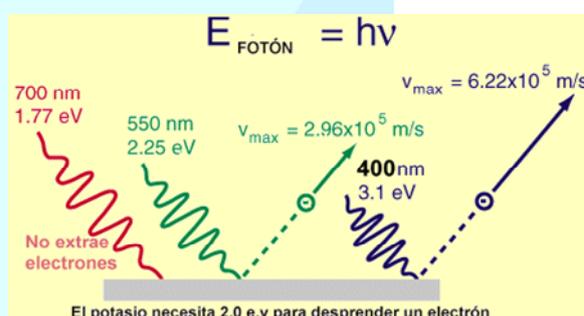
$$E = h \times \nu = h \times \frac{c}{\lambda} = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \times \text{s} \times \frac{3 \times 10^8 \text{ m/s}}{5,89 \times 10^{-7} \text{ m}} = 3,374 \times 10^{-19} \text{ J}$$

En este caso **no puede absorber** $4,70 \times 10^{-19} \text{ J}$ ya que este valor de energía no es un múltiplo de $3,374 \times 10^{-19} \text{ J}$.

EFFECTO FOTOELÉCTRICO. TEORÍA CORPUSCULAR.

Algunos metales al incidir una determinada radiación sobre ellos emiten electrones. Este fenómeno es utilizado prácticamente para cerrar un circuito que, por ejemplo, abra las puertas de un ascensor...

Se sabe que la capacidad para emitir electrones no depende de la intensidad de la radiación sino únicamente de su frecuencia “ ν ”, es decir, un haz muy luminoso de baja frecuencia puede no producir ionización, mientras que uno mucho menos luminoso pero de mayor frecuencia, sí. La frecuencia mínima para extraer un electrón de un átomo (efecto fotoeléctrico) se denomina “**frecuencia umbral** “ ν_0 ”.



Einstein, aplicando la hipótesis de Plank, elaboró la **teoría corpuscular**, en la que suponía que la luz estaba formada por partículas, a los que denominó "**fotones**" cuya energía venía determinada por $E = h \cdot \nu$. Si dicha energía se igualaba o superaba a la energía de ionización se producía la ionización del electrón.

$$\nu_0 = \frac{E_{ioniz}}{h}$$

Si se suministra una radiación de mayor frecuencia, el resto de la energía se transforma en energía cinética del electrón:

$$E_{cinética} = \frac{1}{2} m v^2 = h \times \nu - E_{ioniz} = h (\nu - \nu_0)$$

Ejemplo:

Calcula la energía de fotones de rayos X cuya longitud de onda es de 0,6 nm. ($h = 6,625 \times 10^{-34} \text{ J s}$)

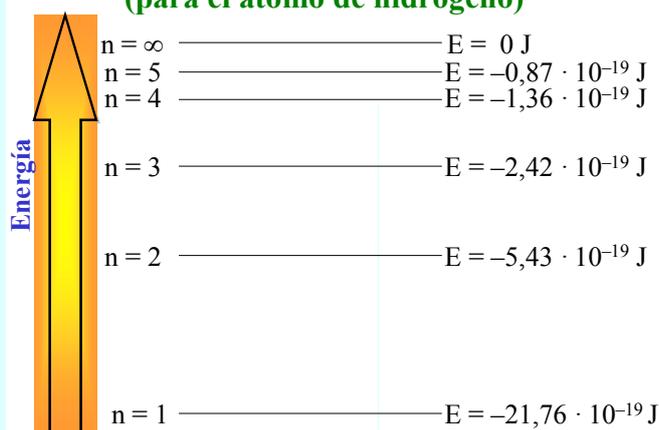
$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8 \text{ m/s}}{0,6 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$$

$$E = h \times \nu = 6,625 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 5 \times 10^{17} \text{ s}^{-1} = 33,125 \times 10^{-17} \text{ J} = 3,3125 \times 10^{-16} \text{ J}$$

Ejercicio A:

Determina la energía cinética con la que será expulsado un electrón del cesio al emplear una radiación de 850 nm si sabemos que la energía umbral del Cs es $6,22 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Niveles permitidos (para el átomo de hidrógeno)



MODELO DE BOHR.

El inconveniente antes descrito presentado por el modelo de Rutherford, de que los electrones, al girar alrededor del núcleo, deberían perder continuamente energía, y en consecuencia, se precipitarían al núcleo, junto a dos nuevos hechos:

- Aparición del espectro del H.
- Teoría cuántica de Plank.

conducen a la formulación por parte de Bohr en 1913 de una nueva teoría atómica, que se basa en los siguientes

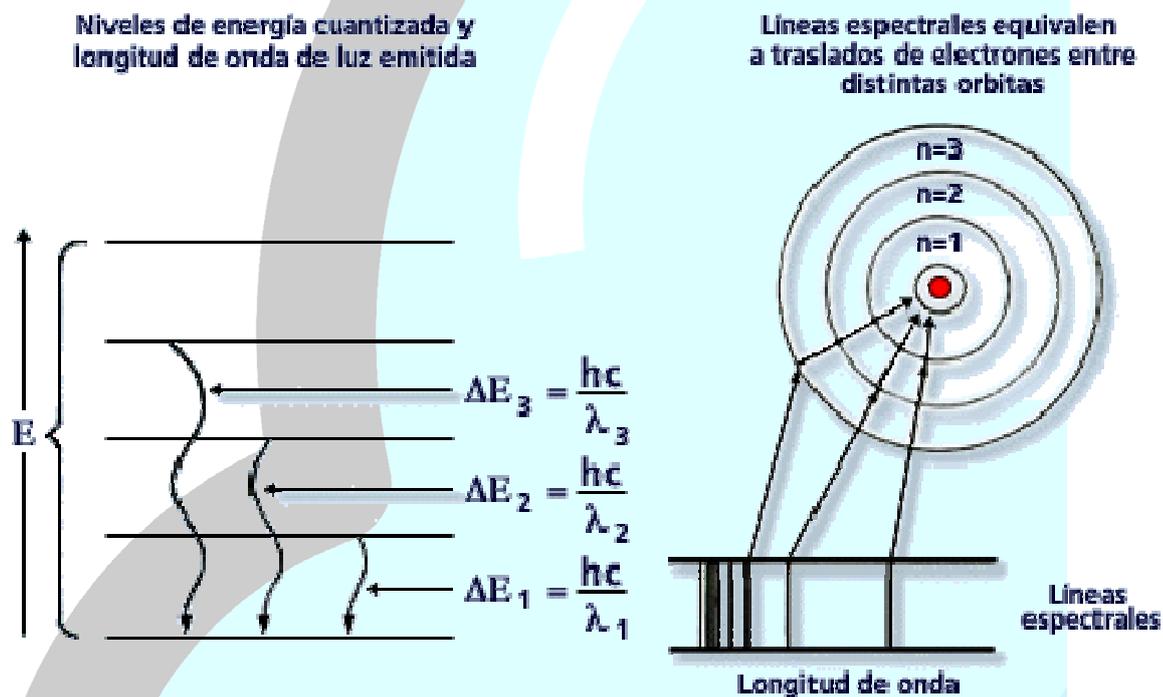
POSTULADOS:

- "Los electrones sólo pueden girar alrededor del núcleo en ciertas órbitas permitidas en las que se cumple que: $m \times v \times r = n \times h / 2\pi$ " en donde $n = 1, 2, 3, 4...$ (número cuántico principal)
- "Los electrones al girar en estas órbitas no emiten energía".

- “Cuando un átomo recibe energía los electrones pasan a un nivel superior (estado excitado). Posteriormente, cuando el electrón vuelve a su órbita, el átomo emite un fotón correspondiente a ΔE entre ambos niveles, de frecuencia o longitud de onda determinadas ($\Delta E = h \times \nu$)”.

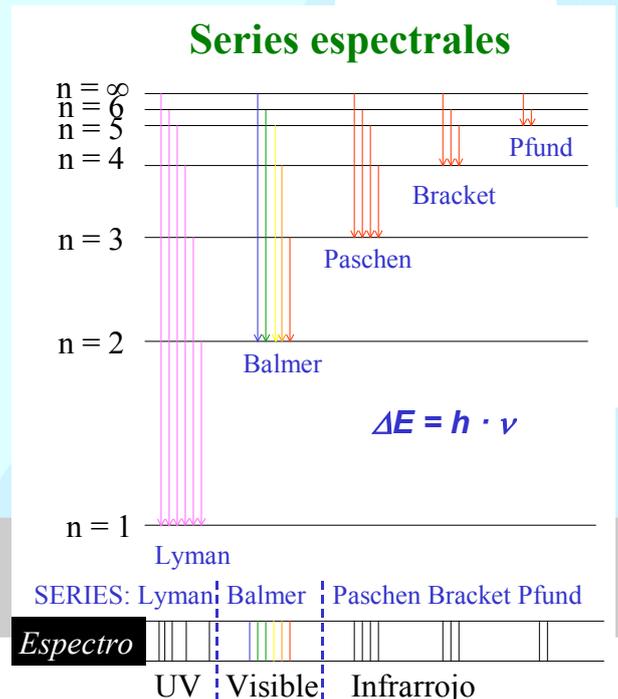
RELACIÓN ENTRE LOS SALTOS ELECTRÓNICOS Y LOS ESPECTROS.

Cuando un electrón que ha saltado a niveles de mayor energía (estado excitado) y cae de nuevo a niveles de menor energía se produce la emisión de un fotón de una longitud de onda definida que aparece como una raya concreta en el espectro de emisión.



En cambio, cuando irradia una sustancia con luz blanca (radiación electromagnética continua) los electrones escogen las radiaciones de este espectro continuo para producir saltos a niveles superiores (estado excitado). Si recogemos la radiación electromagnética con la que hemos irradiado después de pasar por la sustancia vemos que le faltan una serie de líneas que corresponden con saltos electrónicos. Es lo que se denomina un espectro de absorción.

Lógicamente las líneas del espectro de emisión son las que faltan en el de absorción pues la energía para pasar de un nivel a otro es la misma suba o baje el electrón.



PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA MECÁNICA CUÁNTICA

DUALIDAD ONDA-CORPÚSCULO (DE BROGLIE/1924):

De Broglie unifica las dos teorías existentes sobre la luz, la clásica que consideraba a la luz como una onda y la corpuscular de Einstein. "Cada partícula lleva asociada una onda" cuya longitud es:

$$\lambda = \frac{h}{m \times v}$$

Así, los electrones, cuya masa es muy pequeña, tienen una onda asociada apreciable de forma que, siendo " r " el radio de su órbita: $2 \pi r = n \lambda$, siendo " n " un número natural, de forma que sólo algunas órbitas concretas estarían permitidas.

PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE (HEISENBERG/1927).

Esta doble condición electrónica de onda y corpúsculo ocasionó un problema sobre la posición del mismo, ya que no tiene demasiado sentido hablar de la posición de una onda. "Es imposible conocer simultáneamente la posición y la cantidad de movimiento de una partícula".

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

Así:

siendo Δx la incertidumbre en la posición y Δp la incertidumbre en la cantidad de movimiento.

De esta manera, la idea de órbita perfectamente definida se sustituye por la idea de **orbital** que sería la zona del espacio alrededor del núcleo atómico en donde existiría la máxima probabilidad de encontrar un electrón. El orbital, pues, no tiene límites perfectamente definidos.

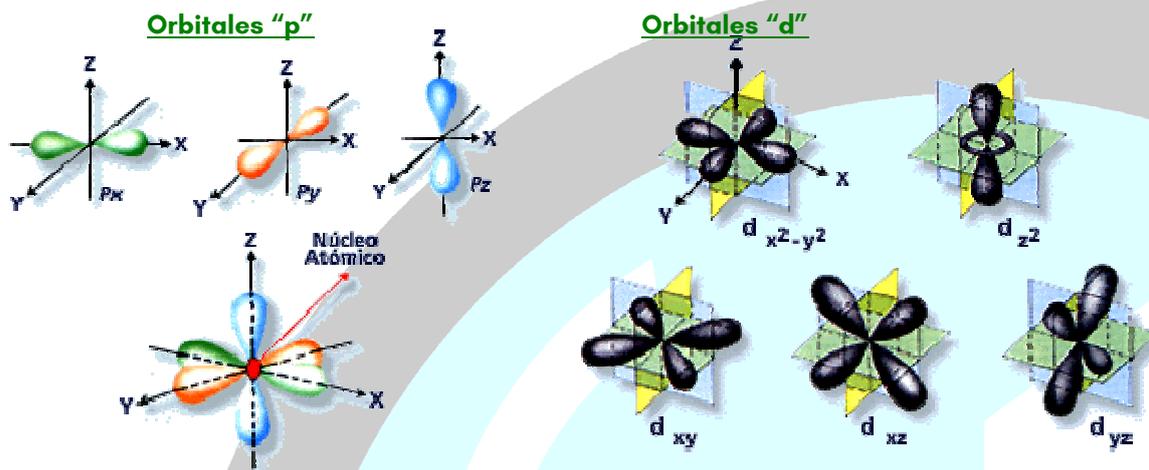
ORBITALES ATÓMICOS.

Según ya sabemos los electrones de un átomo se sitúan en orbitales, los cuales tienen capacidad para situar dos de ellos, según el siguiente esquema:

- **1ª capa:** 1 orb. "s" (2 e⁻)
- **2ª capa:** 1 orb. "s" (2 e⁻) + 3 orb. "p" (6 e⁻)
- **3ª capa:** 1 orb. "s" (2 e⁻) + 3 orb. "p" (6 e⁻) + 5 orb. "d" (10 e⁻)
- **4ª capa:** 1 orb. "s" (2 e⁻) + 3 orb. "p" (6 e⁻) + 5 orb. "d" (10 e⁻) + 7 orb. "f" (14 e⁻)

Y así sucesivamente...

Los orbitales atómicos tienen distintas formas; así, los orbitales "s" son esféricos; sin embargo el resto de los tipos de orbitales poseen direcciones concretas en el espacio; por ejemplo cada uno de los orbitales "p" se alinea sobre cada uno de los tres ejes de coordenadas.



MODELO MECANO-CUÁNTICO (PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO)

El modelo de Bohr indicaba posición y velocidad de los electrones (incompatible con principio de incertidumbre de la mecánica cuántica).

Schrödinger (1926) propuso una ecuación de onda para el electrón del H, en cuyas soluciones (valores energéticos permitidos) aparecían precisamente unos números que llamaremos **números cuánticos**: n, l y m.

El modelo mecano-cuántico, que es el que es admitido en la actualidad, se basa precisamente en los siguientes

POSTULADOS:

- “Los átomos sólo pueden existir en determinados niveles energéticos”.
- “El cambio de nivel energético se produce por absorción o emisión de un fotón de energía de manera que su frecuencia viene determinada por: $\Delta E = h \cdot \nu$ ”.
- “Los niveles energéticos permitidos para un átomo vienen determinados por los valores de los números cuánticos”.

NÚMEROS CUÁNTICOS.

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

Los valores de éstos son los siguientes:

- $n = 1, 2, 3, 4, \dots$
- $l = 0, 1, 2, \dots (n - 1)$
- $m = -l, \dots, 0, \dots, l$
- $s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$

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

en donde "n" determina el nivel energético o "capa" y "l" el subnivel. Así, en la primera capa $n=1$, $l=0$, es decir, existe un solo subnivel "s"; El número cuántico magnético "m" indicaría la dirección espacial del orbital en el subnivel, lo que en el caso de un orbital "s" ($l=0$) nos da una única dirección espacial ($m=0$). El número cuántico "s" (no confundir con el orbital "s") indica el sentido de giro de cada uno de los dos electrones que comparten cada orbital; por dicha razón toma dos valores ($+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$) en todos los orbitales.

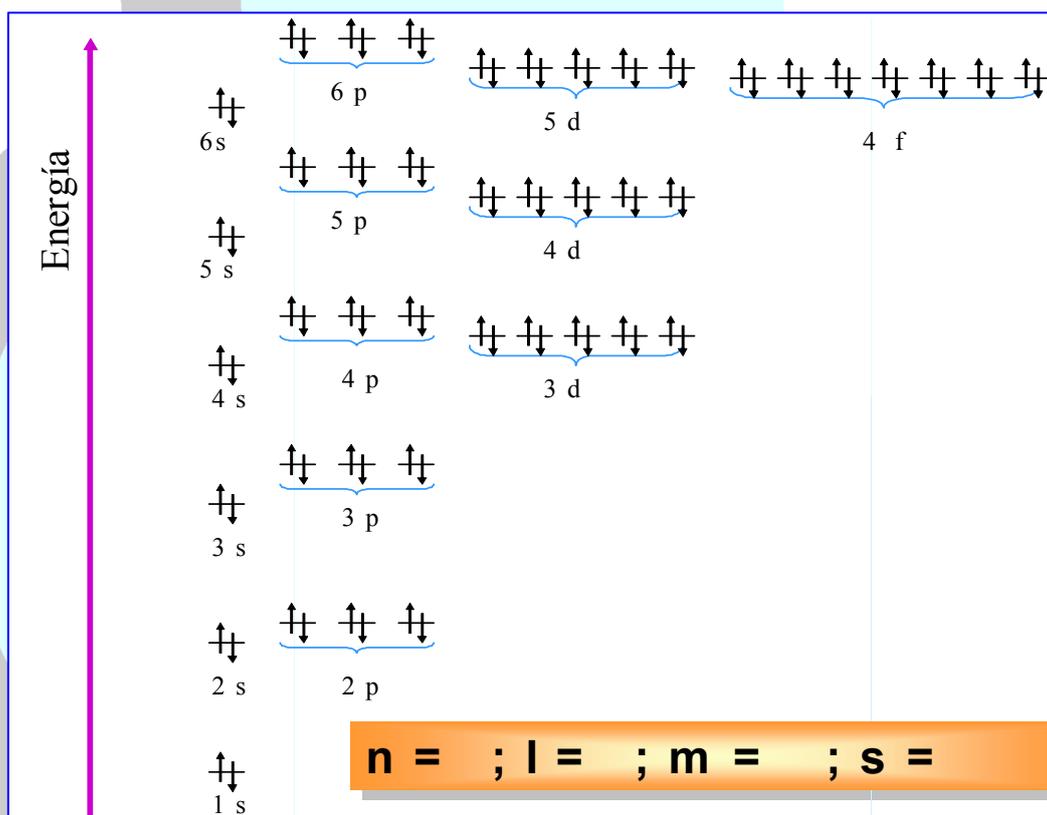
Ejemplo (Selectividad. Madrid Junio 1996).

a) Establezca cuáles de las siguientes series de números cuánticos serían posibles y cuáles imposibles para especificar el estado de un electrón; b) diga en que tipo de orbital atómico estarían situados los que son posibles.

| Series | n | l | m | s |
|--------|---|---|----|----------------|
| I | 0 | 0 | 0 | $+\frac{1}{2}$ |
| II | 1 | 1 | 0 | $+\frac{1}{2}$ |
| III | 1 | 0 | 0 | $-\frac{1}{2}$ |
| IV | 2 | 1 | -2 | $+\frac{1}{2}$ |
| V | 2 | 1 | -1 | $+\frac{1}{2}$ |

- I) Imposible. ($n < 1$)
- II) Imposible. ($l = n$)
- III) Posible. Orbital "1 s"
- IV) Imposible ($m \neq -1, 0, 1$)
- V) Posible. Orbital "2 p"

CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA (COLOCACIÓN DE ELECTRONES EN UN DIAGRAMA DE ENERGÍA).



Los electrones se van situando en los distintos orbitales siguiendo los siguientes principios:

- **Principio de mínima energía (aufbau):** “Los electrones se colocan siguiendo el criterio de mínima energía, es decir, se rellenan primero los niveles con menor energía y no se rellenan niveles superiores hasta que no estén completos los niveles inferiores”.
- **Principio de máxima multiplicidad (regla de Hund):** “Cuando un nivel electrónico tenga varios orbitales con la misma energía, los electrones se van colocando desapareados en ese nivel electrónico”. No se coloca un segundo electrón en uno de dichos orbitales hasta que todos los orbitales de dicho nivel isoenergético están semiocupados.
- Una vez colocados se cumple el **principio de exclusión de Pauli:** “No puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales”.

Ejercicio B (Selectividad. Madrid Reserva 1996).

a) Defina los diferentes números cuánticos, indicando con qué letra se representan y los valores que pueden tomar. **b)** Enuncie el principio de exclusión de Pauli. **c)** A partir de los números cuánticos, deduzca el número máximo de electrones que pueden tener los orbitales $3p$ y los orbitales $3d$. **d)** Indique en qué orbitales se encuentran los electrones definidos por las siguientes combinaciones de números cuánticos: $(1,0,0,\frac{1}{2})$ y $(4,1,0,-\frac{1}{2})$.