

# ESTRUCTURA DE LA MATERIA

## 1. Espectros atómicos de emisión

### 1.1. Espectro atómico de emisión del hidrógeno

Si disponemos de un tubo de vidrio transparente que contiene hidrógeno atómico, al ser excitado éste mediante descarga eléctrica o por calentamiento, es capaz de emitir radiación electromagnética (luz). Al analizar esta radiación se obtiene un espectro formado por varias rayas ; cada una de ellas correspondiente a un valor de energía determinado. En la zona de luz visible, la longitud de onda de las diferentes rayas se puede calcular mediante la expresión :

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

$R_H$  = constante                       $n = 3, 4, \dots$

En otras zonas del espectro se obtienen resultados similares. En cada caso la longitud de onda de cada raya se puede obtener mediante la expresión :

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

$n_2 > n_1$  (ambos enteros)

La zona de luz visible del espectro fue estudiada por Balmer, la UV por Lyman y la IR por varios.

Al igual que el hidrógeno todos los elementos tienen un espectro atómico característico que permite identificarlos.

## 2. Cuantización de la energía

Los cuerpos sólidos son capaces de emitir radiación de muchas longitudes de onda, dependiendo de la temperatura a la que se encuentren. Originan un espectro continuo.

Planck, para explicar la radiación emitida por los cuerpos sólidos, formuló la hipótesis de que la energía se emite en cantidades múltiples de una cantidad mínima llamada cuanto de energía. El valor del cuanto depende de la radiación utilizada, y la energía se podría calcular mediante la expresión :

$$E = h \cdot \nu$$

$h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  j/s

La energía que un cuerpo sólido emite sólo puede tomar ciertos valores, es decir, está cuantizada.

Posteriormente, Einstein, explicó el efecto fotoeléctrico suponiendo que la luz estaba formada por fotones cuya energía venía dada por la expresión  $E = h \cdot \nu$ .

## 3. Modelo atómico de Bohr

Bohr consiguió explicar el espectro atómico del hidrógeno incluyendo la idea de la cuantización en su modelo de átomo. Postulados del modelo :

1. El electrón se mueve alrededor del núcleo en órbitas circulares.

2. Sólo están permitidas aquellas órbitas en las que se cumple :  $m \cdot v \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi}$ , donde n es el número cuántico principal.

3. Mientras los electrones se mueven en las órbitas permitidas (estacionarias), no emiten energía. Cuando el electrón pasa de una órbita a otra de menor energía, emite energía en forma de fotón, cuya frecuencia viene dada por la expresión :  $E_2 - E_1 = h \cdot \nu$ .

Con el modelo de Bohr se puede calcular el radio de los orbitales permitidos :  $r = a_0 \cdot n^2$

También se puede calcular la energía correspondiente a cada órbita :  $E = \frac{-K}{n^2}$

El modelo de Bohr permite explicar cualitativa y cuantitativamente el espectro atómico del hidrógeno.

Cada salto del electrón representa una raya del espectro. Los resultados obtenidos experimentalmente coincidían con los esperados teóricamente. La serie de luz visible es la de Balmer y la de UV la de Lyman.

### Fallos del modelo de Bohr

- Cuando el modelo de Bohr se intentó aplicar a otros átomos, se vio que no coincidían los resultados experimentados con los calculados según el modelo.
- Además, cuando se hicieron los espectros con aparatos de mayor precisión se vio que algunas rayas aparecían desdobladas en varias líneas, incluso en el espectro del hidrógeno.

## 4. Introducción al modelo cuántico de átomo

### 4.1. Carácter ondulatorio de los electrones

La naturaleza de la luz ha sido objeto de controversia entre los científicos a lo largo de los siglos. Algunas propiedades de ella luz, como la reflexión, la refracción o interferencias, se pueden explicar admitiendo que la luz tenga naturaleza **ondulatoria**. Otras propiedades, como el efecto fotoeléctrico, sólo se pueden explicar admitiendo que la luz esté formada por **partículas** (fotones). Como ninguna de las dos naturalezas (ondulatoria y corpuscular) basta por sí sola para explicar todas sus propiedades, actualmente se admite que la luz tiene una doble naturaleza, ondulatoria y corpuscular.

Louis de Broglie encontró una relación entre ambas naturalezas de la luz :

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad \lambda = \text{longitud de onda} \quad h = \text{constante de Planck}$$

A partir de aquí cabe pensar si otras partículas, como los electrones, también podrían comportarse como una onda. Diversos experimentos han confirmado el carácter ondulatorio de los electrones. A partir de estos resultados cabe extender el carácter ondulatorio a otras partículas atómicas (protones, neutrones...).

### 4.2. Principio de incertidumbre

Heisenberg anunció el siguiente principio : "No es posible conocer simultáneamente la posición y la velocidad exactas de un electrón, pues el producto de los errores cometidos al medir esas

magnitudes es mayor o igual a  $\frac{h}{4\pi}$ ."

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

Si se comete un error pequeño en alguna de las dos magnitudes, se cometerá un gran error en la medida de la otra magnitud.

### 4.3. Mecánica ondulatoria

El electrón, como otras partículas atómicas, puede ser considerado como una onda. Como tal puede describirse mediante una ecuación llamada ecuación de onda.

Erwin Schrödinger formuló una ecuación de onda para el electrón del átomo del hidrógeno, originando la mecánica ondulatoria o mecánica cuántica. Esta ecuación también sirve para describir otros átomos e incluso moléculas.

Una ecuación de onda tiene varias soluciones. Cada solución informa de un estado posible de energía para el electrón.

En este modelo, la condición de cuantización de la energía es una consecuencia del carácter ondulatorio del electrón. Cada solución de la ecuación de onda se llama función de onda ( $\Psi$  - psi). Más importante que el de psi es el valor de  $\Psi^2$  que representa la probabilidad de encontrar a un electrón con cierta energía a una distancia  $r$  del núcleo.

#### 4.3.1. Aplicación de la mecánica ondulatoria al átomo de hidrógeno

En el caso del electrón en el átomo de hidrógeno la solución de la ecuación de onda depende de los valores que tengan tres variables llamadas números cuánticos, cuyos valores están relacionados entre sí. Los números cuánticos se representan con las letras  $n$ ,  $l$  y  $m_l$ .  $\Psi = f(n, l, m_l)$

Cada conjunto de valores permitidos de  $n$ ,  $l$  y  $m_l$  define un orbital.

Orbital : zona del espacio donde es más probable encontrar un electrón con un valor determinado de energía.

#### 4.3.2. Los números cuánticos

##### $n \rightarrow$ número cuántico principal

Determina en gran medida la energía del electrón. Indica la distancia promedio del electrón al núcleo y, por lo tanto, el tamaño del orbital. Toma valores enteros de 1 en adelante (1, 2, 3...). A cada valor de  $n$  corresponde un nivel de energía diferente. La energía de cada nivel viene

dada por la expresión  $E = \frac{-K}{n^2}$ . Los niveles de energía se representan con las letras K, M, L...

En el átomo de hidrógeno todos los orbitales con el mismo valor de  $n$  poseen la misma energía.

##### $l \rightarrow$ número cuántico secundario

Sin embargo, en otros átomos existen pequeñas diferencias de energía entre los orbitales de un mismo nivel, es decir, dentro de un nivel los orbitales se distribuyen en una serie de subniveles de energía. Cada uno de estos subniveles corresponde a un valor del número cuántico secundario  $l$ , el cual indica la forma del orbital.  $l$  puede tomar valores de 0 a  $(n-1)$ .

$l = 0$  orbital s esférico

$l = 2$  orbital d 4 lóbulos

$l = 1$  orbital p 2 lóbulos

$l = 3$  orbital f 8 lóbulos

Los orbitales con el mismo valor de  $n$  y de  $l$  poseen la misma energía. Se les llama orbitales degenerados, salvo en el caso de que el átomo esté sometido a la acción de un campo magnético. En este caso hay pequeñas diferencias de energía entre ellos, dependiendo de la orientación espacial del orbital.

**$m_l$  → número cuántico magnético**

La orientación espacial está relacionada con el valor del número cuántico magnético,  $m_l$ , que toma valores de  $-l$  a  $l$ , pasando por 0.

Cada orbital viene definido por un valor de estos tres números cuánticos. Se nombran con un número (el valor de  $n$ ) y una letra (el valor de  $l$ ). Para los orbitales  $p$  también se puede poner  $np_x$ ,  $np_y$  y  $np_z$ .

 **$m_s$  → número cuántico de Spin**

Además de estos tres números cuánticos que definen un orbital, para poder explicar satisfactoriamente los espectros atómicos se precisa un número cuántico más, el número cuántico de Spin,  $m_s$ . Puede tomar dos valores :  $-\frac{1}{2}$  y  $\frac{1}{2}$ . En principio vamos a relacionarlo con el sentido de giro del electrón en el orbital.

## 5. Configuraciones electrónicas de los átomos polieléctricos

Llamamos estado fundamental de un átomo a la configuración electrónica en la cual los electrones se encuentran en los estados de energía más bajos posibles. Los restantes son estados excitados. Para saber cual es el estados de energía más bajo posible nos basaremos en varios principios que no vamos a justificar :

1. **Principio de aufbau** : "El orbital de menor energía es el que corresponde al menor valor de  $n+l$ . Si hay varios orbitales con el mismo valor de  $n+l$ , el orbital de menor energía es de menor valor de  $n$ ."
2. **Principio de exclusión de Pauli** : "En un átomo no puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales." De aquí se deduce que en cada orbital sólo puede haber dos electrones como máximo.
3. **Principio de máxima multiplicidad de Hund** : "Cuando se ocupan orbitales de la misma energía (igual valor de  $n$  y  $l$ ), estos orbitales primero se semioocupan y, cuando todos están semioocupados, comienzan a llenarse."

## 6. Sistema periódico de los elementos

Ver libro p. 101

Tabla periódica de los elementos

1 IA	2 IIA												13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 0																														
H	He												B	C	N	O	F	Ne																														
Li	Be												Al	Si	P	S	Cl	Ar																														
Na	Mg	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIIIB	9 VIIIB	10 VIIIB	11 IB	12 IIB		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																														
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		Pt	Pb	Bi	Po	At	Rn																														
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt																																								
		<table border="1"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																		
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																		

Metales alcalinos
Metales alcalinotérreos
Metales de transición
Lantánidos
Actínidos
Otros metales
No metales
Gases nobles

## 7. Propiedades periódicas

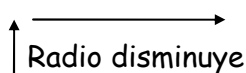
Son propiedades que varían de forma regular a lo largo del sistema periódico.

### A) Radio atómico

Se determina a partir de medidas de distancia de enlace. Se utilizan valores promedio a partir de diversos compuestos.

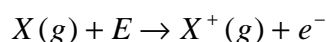
En un periodo, el radio atómico disminuye de izquierda a derecha, generalmente. Esto se debe a que al avanzar hacia la derecha aumenta la carga nuclear que actúa sobre los electrones de la capa de valencia (la última), y aunque también aumente el número de electrones, éstos se sitúan en el mismo nivel y predomina el efecto de la mayor atracción de la carga nuclear, por lo que el radio del átomo disminuye.

Al descender en un grupo aumenta el número de niveles en los que están distribuidos los electrones y éstos se van alejando progresivamente del núcleo. Aunque también aumenta la carga nuclear los electrones internos ejercen un efecto de pantalla atenuando la atracción del núcleo sobre los electrones de la capa de valencia, por lo que, en conjunto, el radio del átomo aumenta.



### B) Energía de ionización

Es la energía necesaria para que un átomo gaseoso en su estado fundamental pierda un electrón.



Se mide en kJ/mol, kcal/mol ó eV/átomo.

Si la ionización del átomo se consigue sometiéndolo a una diferencia de potencial eléctrico, a la diferencia de potencial necesaria se le denomina potencial de ionización y se mide en voltios.

Al avanzar hacia la derecha en un periodo, el radio atómico disminuye y la carga nuclear aumenta, por lo que la atracción sobre el electrón más externo es mayor y la energía de ionización aumenta. **Irregularidades :**

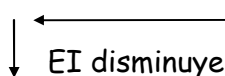
- Al pasar del **Be** al **B** la energía de ionización disminuye, en contra de lo que hemos dicho. En el berilio, el electrón que se pierde está situado en un orbital 2s, mientras que en el caso del boro se trata de un orbital 2p, por lo que será más difícil arrancarlo del átomo (el del Be). Además en el Be el orbital 2s está completo y la configuración es especialmente estable.

- También ocurre en el tercer periodo, entre el **Mg** y el **Al**.

- También disminuye al pasar del **N** al **O**, porque en el nitrógeno (N :  $1s^2 2s^2 2p^3$ ) la configuración es más estable que en el oxígeno (O :  $1s^2 2s^2 2p^4$ ), al estar su última capa semiocupada.

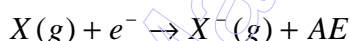
Al descender en un grupo, la energía de ionización disminuye debido al aumento del radio y al efecto de pantalla de los electrones internos que compensa el aumento de la carga del núcleo.

Cuando un átomo pierde un electrón, su tamaño disminuye, pues se reducen las repulsiones entre los electrones.



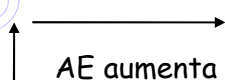
### C) Afinidad electrónica

Es la energía que se intercambia cuando un átomo gaseoso en su estado fundamental capta un electrón transformándose en un anión.



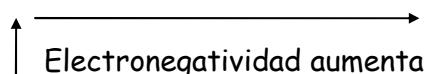
En este proceso habitualmente se desprende energía, aunque no siempre. Las afinidades electrónicas son difíciles de medir y no se dispone de valores precisos para todos los elementos. Aceptemos que aumenta hacia arriba y hacia la derecha, aunque hay numerosas irregularidades.

Cuando un átomo capta un electrón su radio aumenta, dado que las repulsiones entre electrones son mayores.



### D) Electronegatividad

Tendencia de un átomo a atraer hacia sí el par de electrones de un enlace. Se relaciona con la energía de ionización y con la afinidad electrónica, y varía de forma similar a éstas.



Se han propuesto varias escalas para medir la electronegatividad. La más usada es la de Pauling. Atribuyó un valor de 2,1 a la electronegatividad del H y calculó a partir de ahí las de los demás elementos utilizando datos de energías de enlace.

La electronegatividad se toma como referencia del carácter no metálico de los elementos. A mayor electronegatividad corresponde mayor carácter no metálico.