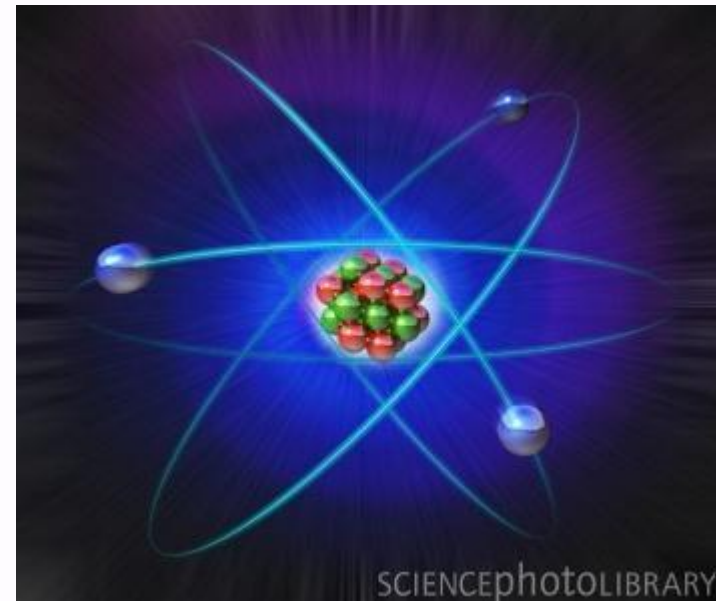


# Átomos polielectrónicos



- \* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993. **Capítulo 2.**
- \* Moeller, T., “*Inorganic Chemistry. A Modern Introduction*”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Reverté, 1994. **Capítulo 2 y 3.**
- \* Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999. **Capítulo 3 y 4.**
- \* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. **Capítulo 1.** Traducción española de la 2ª Ed. “*Química Inorgánica*”, Pearson Prentice Hall, 2006. **Capítulo 1.**

- \* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994. **Capítulo 1.**
- \* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Problems for Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994. **Capítulo 1.**
- \* Paraira, M.; Pérez González, J. J., “*Cálculos básicos en estructura atómica y molecular*”, Ed. Vicens-Vives, 1988. **Capítulo 6.**

En el caso del Átomo polielectrónico, incluso el más sencillo de todos (Helio), el término de potencial incluye:

Atracción electrón núcleo  
Repulsión inter-electrónica

En consecuencia, el potencial  $V$  ya no se corresponde con un campo de fuerzas centrado, lo que hace imposible la separación de variables,  
**imposible la resolución exacta** del problema matemático

El problema no puede ser resuelto de modo exacto

Recurrimos a “**métodos aproximados**” para obtener “*soluciones aproximadas*”

### Método del campo autoconsistente de Hartree-Fock “*self-consistent-field*” SCF

- \* Porterfield, W. W., “*Inorganic Chemistry. A Unified Approach*”, 2ª Ed., Academic Press, 1993, **pp 24**.
- \* Díaz Peña, M.; Roig Muntaner, A., “*Química Física*”, Volumen 1, Alambra Universidad, 1985, **pp 94**.



### Método de la constante de apantallamiento de Slater Método de los orbitales de Slater “*Slater-type-orbitals*” STOs

- \* Porterfield, W. W., “*Inorganic Chemistry. A Unified Approach*”, 2ª Ed., Academic Press, 1993, **pp 22**.
- \* Díaz Peña, M.; Roig Muntaner, A., “*Química Física*”, Volumen 1, Alambra Universidad, 1985, **pp 96**.

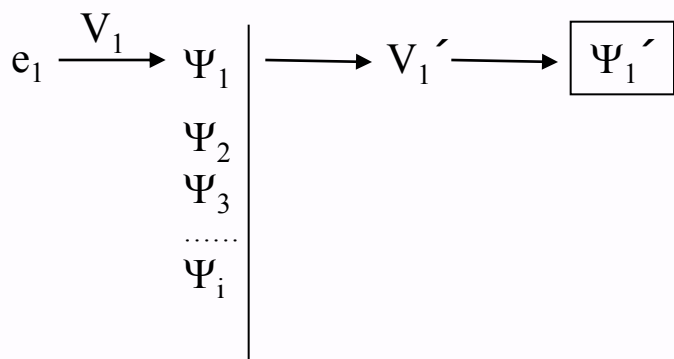


**Método del campo autoconsistente de Hartree-Fock**

“self-consistent-field” SCF

Básicamente se trata de transformar un problema de Z electrones en Z problemas de un electrón, un problema que ya sabemos resolver.

- 1) Tomamos un electrón “1”, que se mueve bajo los efectos de un campo creado por el núcleo y el resto de los electrones presentes. Definimos una función de partida  $\Psi_1$  en la que suponemos un potencial de interacción con los demás electrones promedio, un potencial supuesto  $V_1$ , con una supuesta simetría esférica (aproximación).  
 Obtenemos así una función de onda “razonable” para ese electrón,  $\Psi_1$ .
- 2) Análogamente obtenemos una primera generación de funciones de onda razonables para todos y cada uno de los electrones del sistema:  $\Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_i$ .
- 3) Con dichas ecuaciones, se plantea un sistema de Z ecuaciones, cuya resolución da un potencial más aproximado que el inicial,  $V_1'$ , que introducido en la primera ecuación nos da una primera función de onda mejorada,  $\Psi_1'$ .



\* Porterfield, W. W., “Inorganic Chemistry. A Unified Approach”, 2ª Ed., Academic Press, 1993, pp 24.

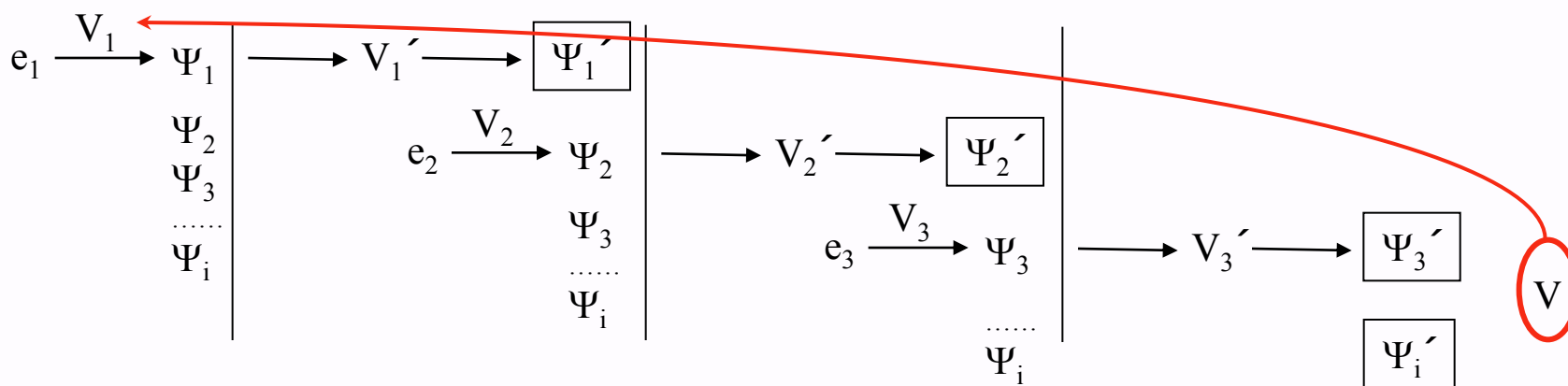
\* Diaz Peña, M.; Roig Muntaner, A., “Química Física”, Volumen 1, Alambra Universidad, 1985, pp 94.

## Método del campo autoconsistente de Hartree-Fock

“self-consistent-field” SCF

Básicamente se trata de transformar un problema de  $Z$  electrones en  $Z$  problemas de un electrón, un problema que ya sabemos resolver.

- 4) Repetimos el proceso, pero dejando fija esa  $\Psi_1'$ . Así obtenemos una nueva generación de funciones de onda razonables,  $\Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_i$ , un potencial mejorado,  $V_2'$ , y una función de onda mejorada,  $\Psi_2'$ .
- 5) Repetimos sucesivamente obteniendo nuevas funciones de onda mejoradas,  $\Psi_3', \Psi_4', \dots, \Psi_i'$ .
- 6) Con estas funciones de onda mejoradas,  $\Psi_1', \Psi_2', \dots, \Psi_i'$ , calculamos el potencial mejorado  $V$ , que se utiliza como nuevo valor supuesto del potencial para repetir todo el proceso.



\* Porterfield, W. W., “Inorganic Chemistry. A Unified Approach”, 2ª Ed., Academic Press, 1993, pp 24.

\* Diaz Peña, M.; Roig Muntaner, A., “Química Física”, Volumen 1, Alambra Universidad, 1985, pp 94.

## Método del campo autoconsistente de Hartree-Fock

“*self-consistent-field*” SCF

Básicamente se trata de transformar un problema de  $Z$  electrones en  $Z$  problemas de un electrón, un problema que ya sabemos resolver.

El proceso se repite hasta que las funciones y potencial ya no mejoran con respecto a los supuestos (unos 30 ciclos).

Cuando el potencial de un ciclo es idéntico al ciclo anterior se dice que los potenciales son *autoconsistentes* (de ahí el nombre del método).

Parte Angular  $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$  No cambia con respecto al átomo de hidrógeno

Parte Radial  $R(r)$  Difieren bastante  
al aumentar  $Z$ , los orbitales se contraen  
radio de la primera órbita pasa de ser “ $a_0$ ” a ser “ $a_0/Z$ ”

\* Porterfield, W. W., “*Inorganic Chemistry. A Unified Approach*”, 2ª Ed., Academic Press, 1993, pp 24.

\* Diaz Peña, M.; Roig Muntaner, A., “*Química Física*”, Volumen 1, Alambra Universidad, 1985, pp 94.

Método de la constante de apantallamiento de Slater  
Método de los orbitales de Slater

“Slater-type-orbitals” STOs

Parte Angular  $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$  No cambia con respecto al átomo de hidrógeno

Parte Radial:

$$R(r) = N \cdot r^{n^* - 1} \cdot e^{-Z^* r/n}$$

N : Constante de normalización

R : distancia al núcleo

$n^*$  : N° cuántico efectivo

$Z^*$  : Carga nuclear efectiva

Diferencias:

No depende para nada de “ $l$ ” (ahora 2s y 2p misma parte radial, en el hidrógeno NO)

Carecen de nodos radiales,  $R(r) = 0$  únicamente en  $r = 0$  (núcleo)

**Slater,**

Resultados bastante malos para electrones internos

Resultados bastante buenos para justificar propiedades dependientes de los electrones más externos (PI, ...)

**Hartree-Fock** da mejores resultados para átomos pesados

\* Porterfield, W. W., “*Inorganic Chemistry. A Unified Approach*”, 2ª Ed., Academic Press, 1993, pp 22.

\* Diaz Peña, M.; Roig Muntaner, A., “*Química Física*”, Volumen 1, Alambra Universidad, 1985, pp 96.

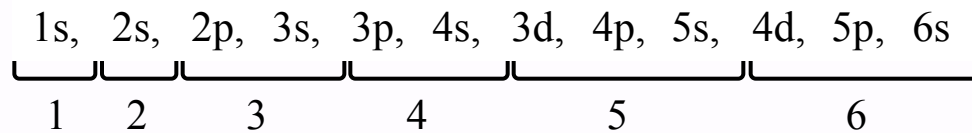
**Configuración electrónica**

Llenado de orbitales por orden creciente de energías

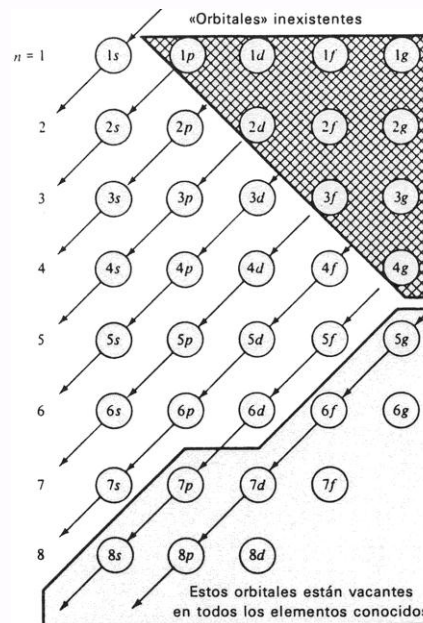
Energía ↑ (n + l) ↑

A igualdad (n + l)

Energía ↓ n ↓



Regla nemotécnica



**Fig - 9**

Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, pp 62.

\* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., "Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: "Química Inorgánica", Ed. Reverté, 1979, pp 38.

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 20.

\* Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, pp 59.



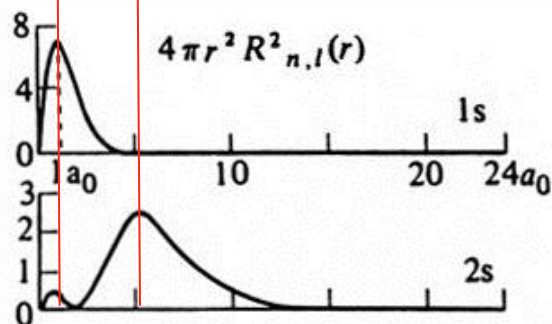
## Influencia del efecto de pantalla - Apantallamiento

$E \propto (Z^2/n^2)$ ,  $Z$  aumenta más rápido que  $n$

Se podría pensar que P.I. aumenta indefinidamente con  $Z$ , lo cual es falso:

H ( $Z = 1$ )      P.I. = 1321 kJ/mol

Li ( $Z = 3$ )      P.I. = 520 kJ/mol       $e^-$  menos retenido, ¿por qué?



2s del Li presenta una distancia promedio mayor.  
Está a mayor distancia del núcleo

El electrón  $2s^1$  del Li es repelido “*apantallado*” por los  $1s^2$  más internos

Electrones más internos ejercen un cierto efecto protector, “*efecto pantalla*”, con respecto a aquellos que se encuentren situados más externamente, con lo que el electrón de valencia sólo “*ve*” o sólo “*siente*” el efecto de una parte de la carga real del núcleo ( $Z$ ), lo que llamamos **Carga Nuclear Efectiva ( $Z^*$ )**

$$Z^* = Z - S = Z - \sum s_i$$

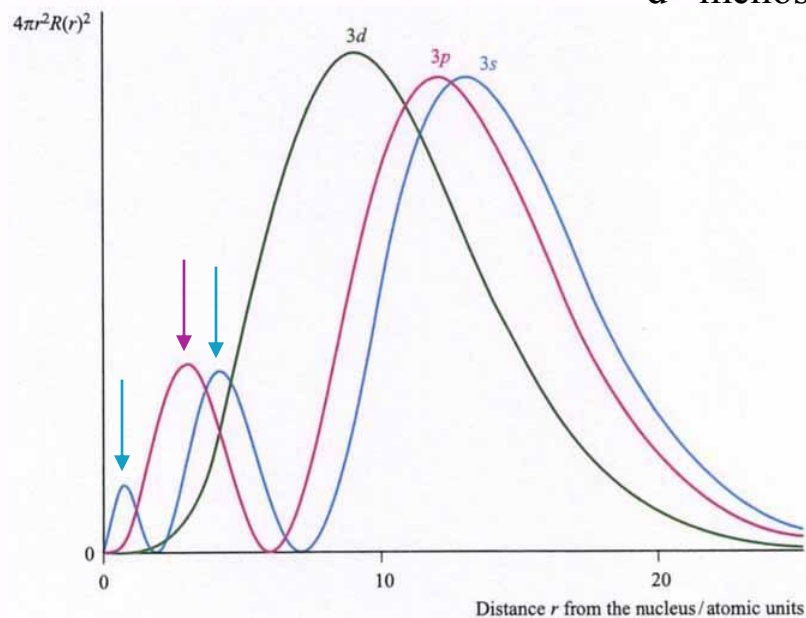
\* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., “*Inorganic Chemistry*”, Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Ed. Reverté, 1979, pp 38.

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 30.

\* Moeller, T., “*Inorganic Chemistry. A Modern Introduction*”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Reverté, 1994, pp 68.

## Influencia del efecto de pantalla - Apantallamiento

“s” más penetrante, menos apantallado, más apantallante  
“d” menos penetrante, más apantallado, menos apantallante



“l” ↑  
poco penetrante  
muy apantallado  
poco apantallante

“l” ↓  
muy penetrante  
poco apantallado  
muy apantallante

$$E(3s) < E(3p) < E(3d)$$

Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 13.

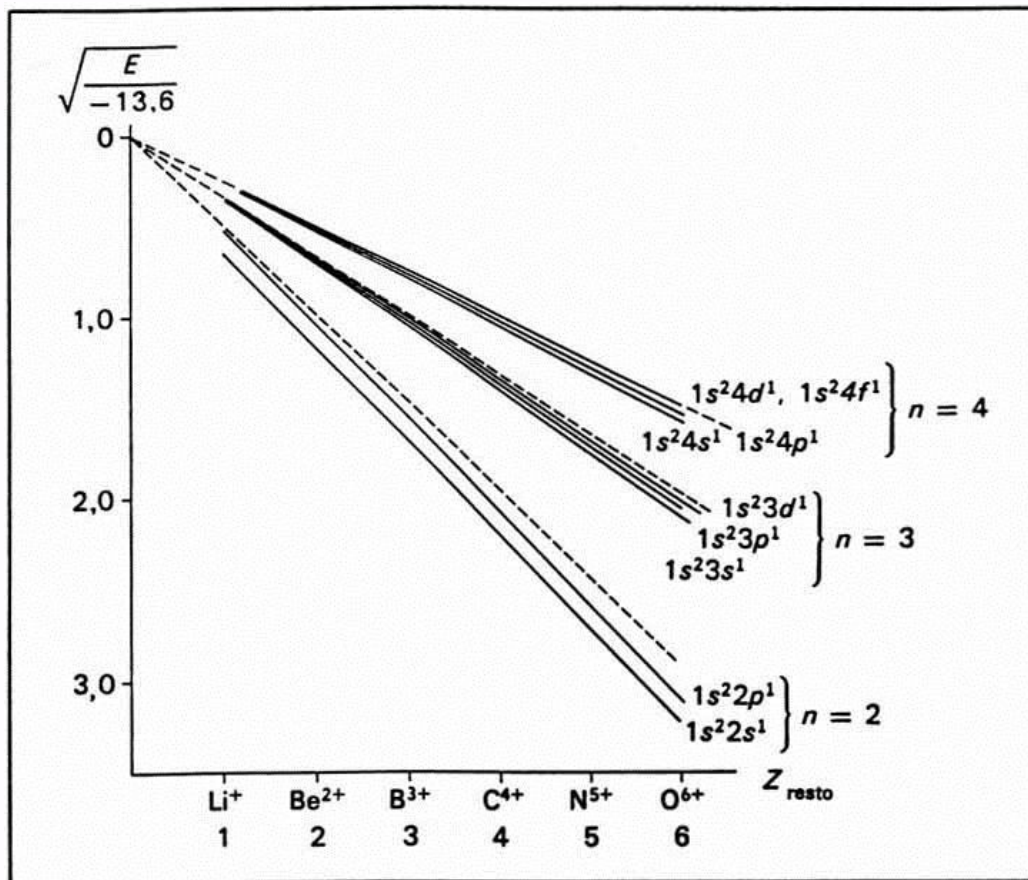
\* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., “*Inorganic Chemistry*”, Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Ed. Reverté, 1979, pp 38.

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 30.

\* Moeller, T., “*Inorganic Chemistry. A Modern Introduction*”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Reverté, 1994, pp 68.

## Influencia del efecto de pantalla - Apantallamiento

Purcell, K. F.; Kotz, J. C., "Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1977.  
Traducción española: "Química Inorgánica", Ed. Reverté, 1979, pp 39.



Energías de un electrón situado por fuera de un resto atómico  $1s^2$  en función de la carga de dicho resto.

(-----) Energía teórica, supuesto un apantallamiento perfecto por parte de los electrones  $1s^2$ . El 3<sup>er</sup> electrón sufre una atracción nuclear equivalente a " $Z - 2$ ".

(—) Energía real, a partir de datos experimentales.

$E(\text{exp}) < E(\text{Sup})$  apantallamiento no es 100% eficaz

Apantallamiento sobre  $4p^1$  más eficaz que sobre  $2p^1$ .

Electrones más internos,  
más eficazmente apantallante  
Electrones más externos,  
más eficazmente apantallado

\* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., "Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: "Química Inorgánica", Ed. Reverté, 1979, pp 38.

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 30.

\* Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, pp 68.

## Influencia del efecto de pantalla - Apantallamiento

Reglas empíricas para el cálculo de  $Z^* = Z - \sum s_i$

No resulta excesivamente preciso, pero su cálculo permite realizar una estimación razonable respecto de parámetros relacionados: tamaño, electronegatividades, P.I., A.E., ...

### Reglas de Slater

$n$ e <sup>-</sup> apantallado \ e <sup>-</sup> apantallante $n'$	$n' > n$	$n' = n$	$n' = n-1$	$n' < n-1$
1s	0	0,30	-----	-----
ns, np	0	0,35	0,85	1
nd, nf	0	$\begin{matrix} 0,35 \\ = l \\ \neq l \end{matrix}$	1	1

N ( $Z = 7$ ):  $1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^3$

$$Z^* = 7 - [2 \cdot 0,85 + 2 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,35] = 7 - 3,10 = 3,90$$

Zn ( $Z = 30$ ):  $1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^6 \quad 3d^{10} \quad 4s^2$

$$Z^*_{(4s)} = 30 - [2 \cdot 1 + 2 \cdot 1 + 6 \cdot 1 + 2 \cdot 0,85 + 6 \cdot 0,85 + 10 \cdot 0,85 + 1 \cdot 0,35] = 30 - 25,65 = 4,35$$

$$Z^*_{(3d)} = 30 - [2 \cdot 1 + 2 \cdot 1 + 6 \cdot 1 + 2 \cdot 1 + 6 \cdot 1 + 9 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0] = 30 - 21,15 = 8,85$$

\* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., "Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: "Química Inorgánica", Ed. Reverté, 1979, pp 38.

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 30.

\* Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, pp 68.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 21.

## Influencia del efecto de pantalla - Apantallamiento

Reglas empíricas para el cálculo de  $Z^* = Z - \sum s_i$

No resulta excesivamente preciso, pero su cálculo permite realizar una estimación razonable respecto de parámetros relacionados: tamaño, electronegatividades, P.I., A.E., ...

### Reglas de Slater

Los orbitales de Slater no tienen nodos radiales. Simplificación a costa de ser menos precisos.

Utiliza  $Z^*$  en lugar de  $Z$ . Cuando se trata de átomos más pesados se sustituye “ $n$ ” por su equivalente “ $n^*$ ”. Diferencia entre  $n$  y  $n^*$  “defecto cuántico”.

$n = 1$	$n^* = 1$	$n = 2$	$n^* = 2$	$n = 3$	$n^* = 3$
$n = 4$	$n^* = 3,7$	$n = 5$	$n^* = 4,0$	$n = 6$	$n^* = 4,2$

**P.I. Li**

$$P.I. = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} = E_{\text{Li}^+} - E_{\text{Li}}$$

$$E(\text{ev}) = -13,6 \cdot \left(\frac{Z^*}{n}\right)^2 \quad P.I. = -13,6 \cdot \left[ \left\{ 2 \cdot \left(\frac{Z^*}{n^*}\right)_{1s}^2 \right\}_{\text{ion}} - \left\{ 2 \cdot \left(\frac{Z^*}{n^*}\right)_{1s}^2 + \left(\frac{Z^*}{n^*}\right)_{2sp}^2 \right\}_{\text{atomo}} \right] = +13,6 \cdot \left(\frac{Z^*}{n^*}\right)_{2sp}^2$$

$$P.I. = 5,8 \text{ ev (experimental 5,4 ev)}$$

\* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., “Inorganic Chemistry”, Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: “Química Inorgánica”, Ed. Reverté, 1979, pp 38.

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 30.

\* Moeller, T., “Inorganic Chemistry. A Modern Introduction”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “Química Inorgánica”, Reverté, 1994, pp 68.

## Influencia del efecto de pantalla - Apantallamiento

Reglas empíricas para el cálculo de  $Z^* = Z - \sum s_i$

No resulta excesivamente preciso, pero su cálculo permite realizar una estimación razonable respecto de parámetros relacionados: tamaño, electronegatividades, P.I., A.E., ...

### Reglas de Slater

Los orbitales de Slater no tienen nodos radiales. Simplificación a costa de ser menos precisos.

Utiliza  $Z^*$  en lugar de  $Z$ . Cuando se trata de átomos más pesados se sustituye “ $n$ ” por su equivalente “ $n^*$ ”. Diferencia entre  $n$  y  $n^*$  “*defecto cuántico*”.

$n = 1$	$n^* = 1$		$n = 2$	$n^* = 2$		$n = 3$	$n^* = 3$
$n = 4$	$n^* = 3,7$		$n = 5$	$n^* = 4,0$		$n = 6$	$n^* = 4,2$

### Análogamente

P.I. (F) = 1,5 ev (experimental 1,7 ev)

P.I. (O) =                    ¿ ?

\* Purcell, K. F.; Kotz, J. C., “*Inorganic Chemistry*”, Saunders College, Philadelphia, 1977. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Ed. Reverté, 1979, pp 38.

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 30.

\* Moeller, T., “*Inorganic Chemistry. A Modern Introduction*”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Reverté, 1994, pp 68.

## Cargas nucleares efectivas de Clementi y Raimondi

A fin de eliminar las dificultades e inexactitudes del tratamiento simplificado de Slater para el efecto de pantalla, Clementi y Raimondi obtuvieron las cargas nucleares efectivas mediante funciones de ondas del campo autoconsistente hasta Kr ( $Z = 36$ ), generalizando dichos cálculos en un conjunto de reglas:

Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., *"Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity"*, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 33.

$$S_{1s} = 0.3 \cdot (N_{1s} - 1) + 0.0072 \cdot (N_{2s} + N_{2p}) + 0.0158 \cdot (N_{3s,p,d} + N_{4s,p})$$

$$S_{2s} = 1.7208 + 0.3601 \cdot (N_{2s} - 1 + N_{2p}) + 0.2062 \cdot (N_{3s,p,d} + N_{4s,p})$$

$$S_{2p} = 2.5787 + 0.3326 \cdot (N_{2p} - 1) + 0.0773 \cdot N_{3s} - 0.0161 \cdot (N_{3p} + N_{4s}) - 0.0048 \cdot N_{3d} + 0.0085 \cdot N_{4p}$$

$$S_{3s} = 8.4927 + 0.2501 \cdot (N_{3s} - 1 + N_{3p}) + 0.0778 \cdot N_{4s} + 0.3382 \cdot N_{3d} + 0.1978 \cdot N_{4p}$$

$$S_{3p} = 9.3345 + 0.3803 \cdot (N_{3p} - 1) + 0.0526 \cdot N_{4s} + 0.3289 \cdot N_{3d} + 0.1558 \cdot N_{4p}$$

$$S_{4s} = 15.505 + 0.0971 \cdot (N_{4s} - 1) + 0.8433 \cdot N_{3d} + 0.0687 \cdot N_{4p}$$

$$S_{3d} = 13.5894 + 0.2693 \cdot (N_{3d} - 1) - 0.1065 \cdot N_{4p}$$

$$S_{4p} = 24.7782 + 0.2905 \cdot (N_{4p} - 1)$$

$$Z_N^* = 3,756 \text{ (antes 3,90)}$$

$$Z_{Zn(4s)}^* = 5,965 \text{ (antes 4,35)}$$

$$Z_{Zn(3d)}^* = 13,987 \text{ (antes 8,85)}$$

Trata explícitamente la penetración de los electrones situados en orbitales más externos, y por lo tanto su efecto pantalla.

Son más realistas que las reglas de Slater, a costa de cálculos matemáticos más complejos.

**Fig - 11**

## Cargas nucleares efectivas de Clementi y Raimondi

Configuración electrónica, efecto importante en las propiedades químicas y posteriormente en la formación del enlace químico.

Electrones fuertemente unidos al átomo, están poco disponibles y no participan en los enlaces.

Electrones poco unidos al átomo, son fácilmente accesibles y pueden participar fácilmente en los enlaces.

Dos factores influyen en esa energía de unión electrón-átomo:

La carga nuclear efectiva que sufre el electrón

La distancia promedio al núcleo



## Cargas nucleares efectivas de Clementi y Raimondi

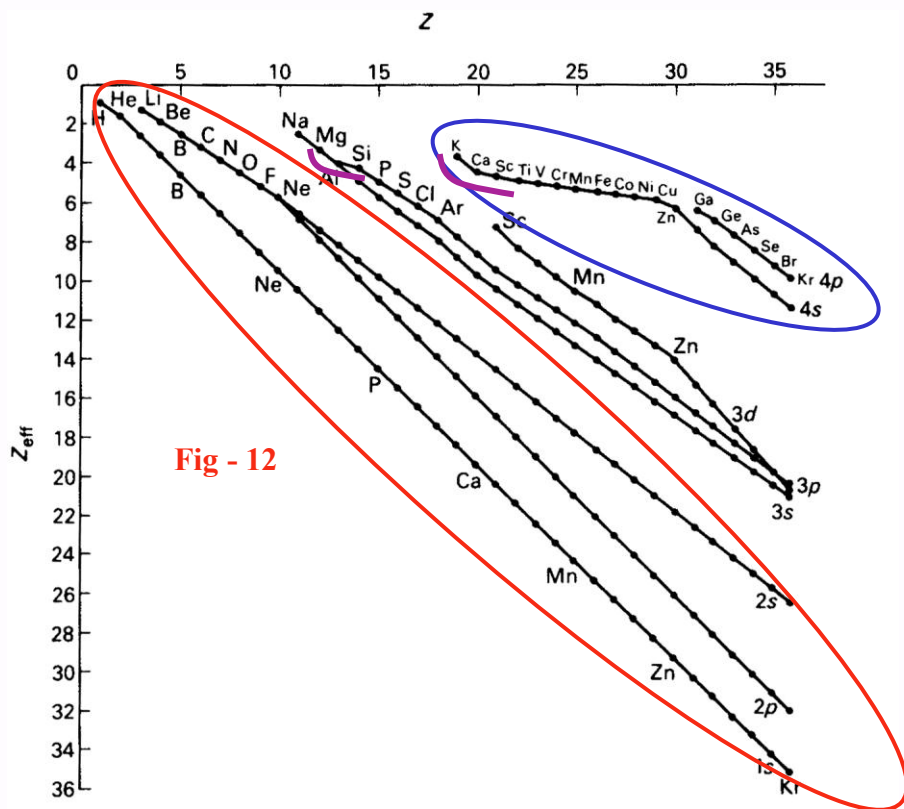


Fig - 12

Figure 1.8 Clementi–Raimondi effective nuclear charges as a function of atomic number through Kr.

Porterfield, W. W., “*Inorganic Chemistry. A Unified Approach*”, 2ª Ed., Academic Press, 1993, pp 29.

1s,2s,2p  $Z^* \approx Z$  Apantallamiento casi nulo

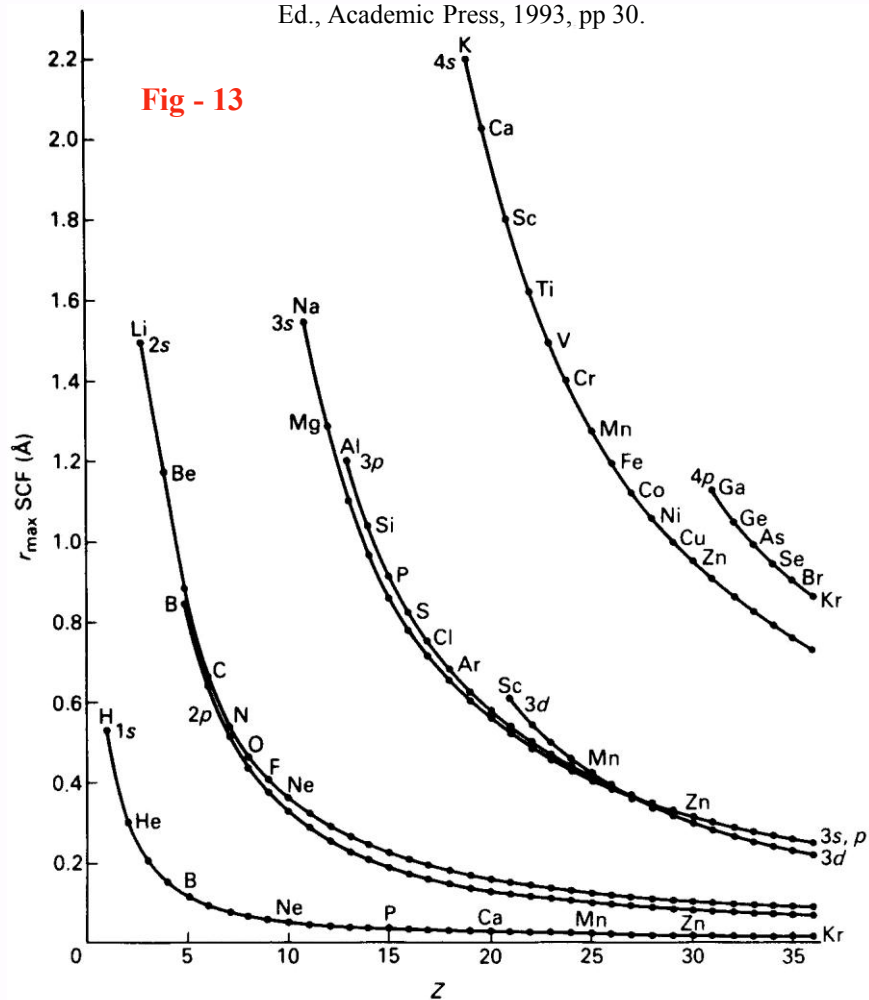
$Z \uparrow$   $n \uparrow$  apantallamiento  $\uparrow \sum s_i \uparrow Z^* \downarrow$

Cuando introducimos electrones pertenecientes a un mismo orbital (*misma distancia promedio*),  $Z^*$  aumenta relativamente despacio

Cuando introducimos electrones pertenecientes a distintos orbitales (*distinta distancia promedio*),  $Z^*$  aumenta más rápido al introducir electrones más alejados, más externos, porque apantallan poco a los ya existentes.

## Cargas nucleares efectivas de Clementi y Raimondi

Porterfield, W. W., "Inorganic Chemistry. A Unified Approach", 2ª Ed., Academic Press, 1993, pp 30.



**Figure 1.9** Radii of maximum electron density for each atomic orbital (from SCF calculation) as a function of atomic number through Kr.

Átomos hidrogenoides, tamaño varía con  $n^2$

Átomos polielectrónicos, al aumentar  $Z^*$  el átomo se contrae, y el tamaño varía más lentamente

1s H ( $n = 1$ )	$r$
2s Li ( $n = 2$ )	$< 3r$ ( $n^2 = 4$ )
3s Na ( $n = 3$ )	$\approx 3r$ ( $n^2 = 9$ )
4s K ( $n = 4$ )	$\approx 4r$ ( $n^2 = 16$ )

## La Función de Spin. El Principio de Exclusión de Pauli



$(n, l, m_l)$  Definen un orbital

El  $e^-$  está asociado a un momento magnético, que está cuantizado mediante un nuevo número cuántico  $m_s$  (*número cuántico de spin*), con dos posibles orientaciones, paralelo y antiparalelo.

$$\mu = 2,00\sqrt{s(s+1)} \quad s = |m_s| = 1/2$$

$l$	$2l+1$ posibles valores de $m_l$	1	$2l+1 = 3$ valores	$+1, 0, -1$
$s$	$2s+1$ posibles valores de $m_s$	$1/2$	$2s+1 = 2$ valores	$+1/2, -1/2$

Sólo dos posibles valores permitidos de  $m_s = \pm 1/2$ , sólo dos electrones por orbital.

Dos electrones en un mismo átomo, spines paralelos ( $S=1$ ) u opuestos ( $S=0$ , apareados)

Electrones apareados ( $S=0$ ), **Diamagnéticos**,  
levemente repelidos en un campo magnético

Electrones desapareados ( $S \neq 0$ ), **Paramagnéticos** de “*tantos*”  $e^-$ ,  
fuertemente atraídos en un campo magnético

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 21.

\* Moeller, T., “*Inorganic Chemistry. A Modern Introduction*”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Reverté, 1994, pp 59.

## La Función de Spin. El Principio de Exclusión de Pauli



$(n, l, m_l)$  Definen un orbital

El  $e^-$  está asociado a un momento magnético, que está cuantizado mediante un nuevo número cuántico  $m_s$  (*número cuántico de spin*), con dos posibles orientaciones, paralelo y antiparalelo.

$$\mu = 2,00\sqrt{s(s+1)} \qquad s = |m_s| = 1/2$$

$l$	$2l+1$ posibles valores de $m_l$	1	$2l+1 = 3$ valores	$+1, 0, -1$
$s$	$2s+1$ posibles valores de $m_s$	$1/2$	$2s+1 = 2$ valores	$+1/2, -1/2$

Electrones con el mismo spin *se repelen fuertemente* y tienden a ocupar diferentes regiones del espacio. **Principio de Exclusión de Pauli.**

*Las funciones de onda totales (incluyendo al spin) deben cambiar sus signos con el intercambio de cualquier par de electrones del sistema.*

Dos electrones en el mismo orbital, con la misma función de onda, tienen distinto spin.  
Dos electrones con el mismo spin presentan distinta función de onda, están en distinto orbital.

*En un átomo dado, no puede haber dos electrones cuyos cuatro números cuánticos sean idénticos*

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 21.

\* Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, pp 59.

## La Función de Spin. El Principio de Exclusión de Pauli



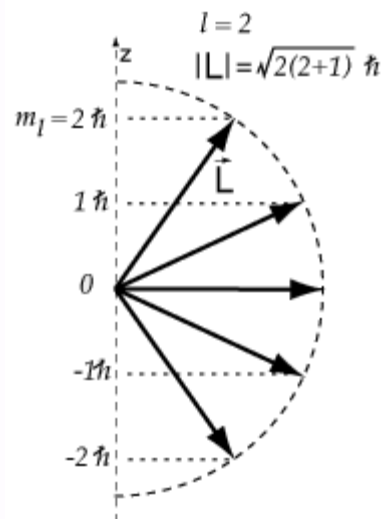
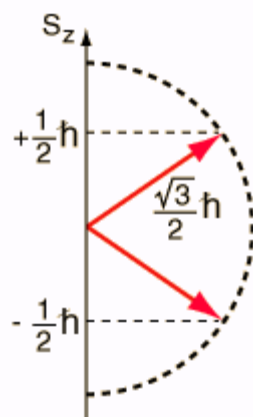
$(n, l, m_l)$  Definen un orbital

El  $e^-$  está asociado a un momento magnético, que está cuantizado mediante un nuevo número cuántico  $m_s$  (*número cuántico de spin*), con dos posibles orientaciones, paralelo y antiparalelo.

$$\mu = 2,00\sqrt{s(s+1)}$$

$$s = |m_s| = 1/2$$

$l$	$2l+1$ posibles valores de $m_l$	1	$2l+1 = 3$ valores	$+1, 0, -1$
$s$	$2s+1$ posibles valores de $m_s$	$1/2$	$2s+1 = 2$ valores	$+1/2, -1/2$



\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 21.

\* Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, pp 59.

## El Principio de Aufbau

La configuración electrónica, se puede determinar aplicando el Principio de Exclusión de Pauli y el orden de los niveles energéticos visto anteriormente (regla nemotécnica).

Para establecer la configuración electrónica de mínimo energético (*estado fundamental*) se utiliza el *principio de aufbau*, “acumulación” o “building-up”.

Cada elemento se construye a partir del anterior añadiendo un protón en el núcleo y un electrón a los orbitales correspondientes (*mero formalismo*).

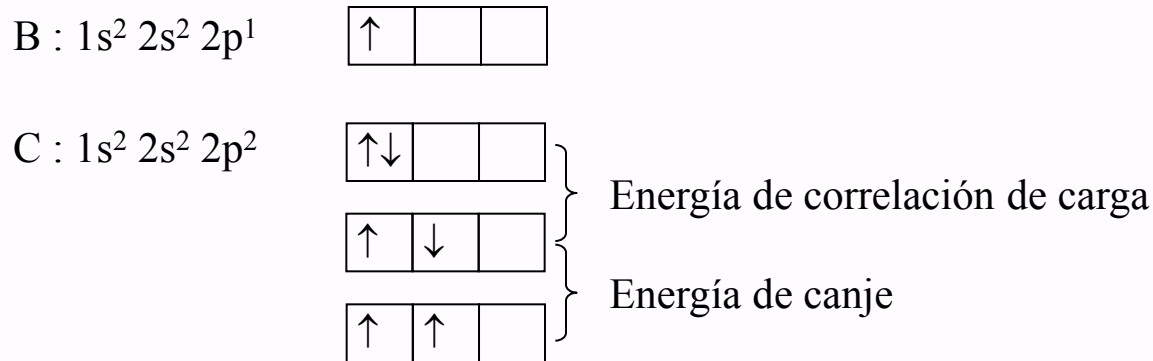
Estado fundamental del átomo de hidrógeno, el electrón en el estado más bajo en energía, el 1s.

	(n, l, m <sub>l</sub> , m <sub>s</sub> )
H : 1s <sup>1</sup>	(1, 0, 0, ±1/2) probabilísticamente 50% de cada uno
He : 1s <sup>2</sup>	(1, 0, 0, +1/2) (1, 0, 0, -1/2)
Li : 1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	(2, 0, 0, ±1/2) probabilísticamente 50% de cada uno
Be : 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	(2, 0, 0, +1/2) (2, 0, 0, -1/2)
B : 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	(2, 1, [0±1], ±1/2)

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 23**.

\* Moeller, T., “*Inorganic Chemistry. A Modern Introduction*”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Reverté, 1994, **pp 59**.

## El Principio de Aufbau



Cuando en el proceso de llenado de orbitales se llega a los degenerados (p, d, f), no se empiezan a aparear los electrones hasta que todos los orbitales degenerados estén semillenos, debido a que esta disposición es más estable.

***Principio de máxima multiplicidad de Hund.*** Si los electrones implicados en orbitales energéticamente degenerados vienen descritos por distintas funciones angulares (distinto orbital) la situación resultante implica un menor contenido energético.



\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 23.

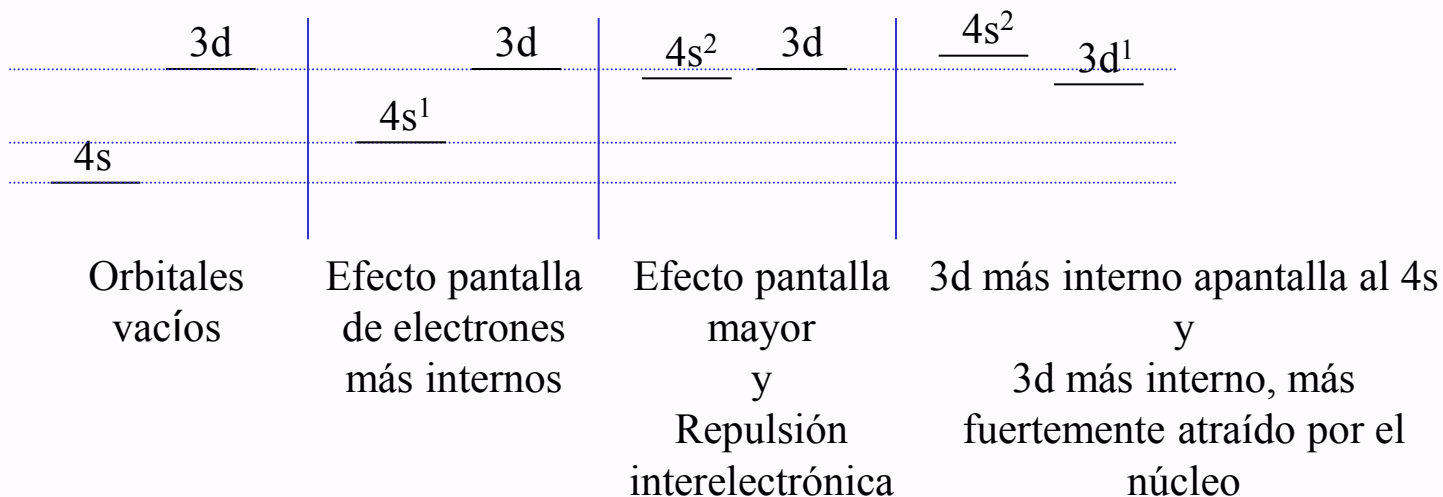
\* Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, pp 59.

## El Principio de Aufbau

Llenado en el Sistema Periódico

1 <sup>er</sup> periodo	1s
2 <sup>o</sup> periodo	2s 2p
3 <sup>er</sup> periodo	3s 3p

Transición: Electrón diferenciador “d”  
Electrón de valencia “s”



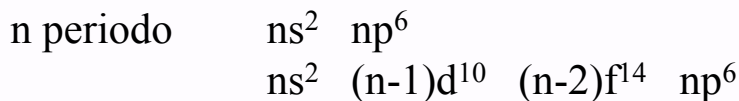
\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4<sup>a</sup> Ed., Harper Collins, 1993, **pp 23**.

\* Moeller, T., “*Inorganic Chemistry. A Modern Introduction*”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Reverté, 1994, **pp 59**.

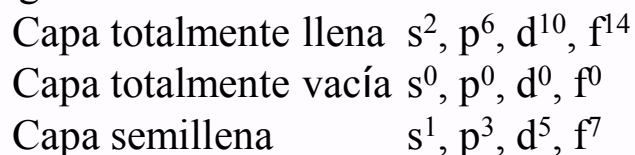


## El Principio de Aufbau

Llenado en el Sistema Periódico



Capas con igual nivel de llenado



Estabilidad adicional / Particularmente estables  
 Implican algunas anomalías en el orden de la configuración electrónica

	IA																				VIII A		
n = 1	1																					2	
	H																					He	
	$1s^1$																					$1s^2$	
= 2	3	4																					10
	Li	Be																					Ne
	$2s^1$	$2s^2$																					$2s^2 2p^6$
= 3	11	12																					18
	Na	Mg																					Ar
	$3s^1$	$3s^2$																					$3s^2 3p^6$
= 4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36					
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
	$4s^1$	$4s^2$	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$	$4s^2 4p^1$	$4s^2 4p^2$	$4s^2 4p^3$	$4s^2 4p^4$	$4s^2 4p^5$	$4s^2 4p^6$					
= 5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54					
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
	$5s^1$	$5s^2$	$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^4 5s^1$	$4d^5 5s^1$	$4d^5 5s^2$	$4d^6 5s^2$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10}$	$4d^{10} 5s^1$	$4d^{10} 5s^2$	$5s^2 5p^1$	$5s^2 5p^2$	$5s^2 5p^3$	$5s^2 5p^4$	$5s^2 5p^5$	$5s^2 5p^6$					
= 6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86					
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
	$6s^1$	$6s^2$	$5d^1 6s^2$	$5d^2 6s^2$	$5d^3 6s^2$	$5d^4 6s^2$	$5d^5 6s^2$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$	$5d^{10} 6s^1$	$5d^{10} 6s^2$	$6s^2 6p^1$	$6s^2 6p^2$	$6s^2 6p^3$	$6s^2 6p^4$	$6s^2 6p^5$	$6s^2 6p^6$					
= 7	87	88	89	104	105																		
	Fr	Ra	Ac	Rf	Ha																		
	$7s^1$	$7s^2$	$6d^1 7s^2$	$6d^2 7s^2$	$6d^3 7s^2$																		

Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", 2ª Ed., John Wiley & Sons, 1982.

Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1988, pp 116.

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 23.

\* Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, pp 59.

## Propiedades periódicas      Tamaño de los átomos

El átomo no tiene límites definidos (exponencial decreciente)

Establecer claramente las condiciones de medida para poder comparar

Xe sólido, líquido, gas (P,T)

Na metálico, Na<sup>+</sup>-F, Na<sup>+</sup>-Cl, Na<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O), ...

Radio atómico aumenta con “n” (función de distribución radial) pero disminuye con “Z\*”

### *En un periodo:*

“n” no varía, permanece constante,

Z ↑, Z\* ↑ apantallamiento imperfecto, átomo se contrae, **r ↓, aumenta hacia la izquierda**

Z\*    Li = 1,3    Be = 1,95    B = 2,60    C = 3,25    N = 3,90    O = 4,55    F = 5,20    Ne = 5,85

### *En una familia:*

“n” aumenta al bajar, aumentando la distancia promedio en la distribución radial,

n ↑, Z ↑, distancia promedio ↑, **r ↑, aumenta hacia abajo**

Z\*    H = 1,0    Li = 1,3    Na = 2,2    K = 2,2    Rb = 2,2    Cs = 2,2

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 33**.

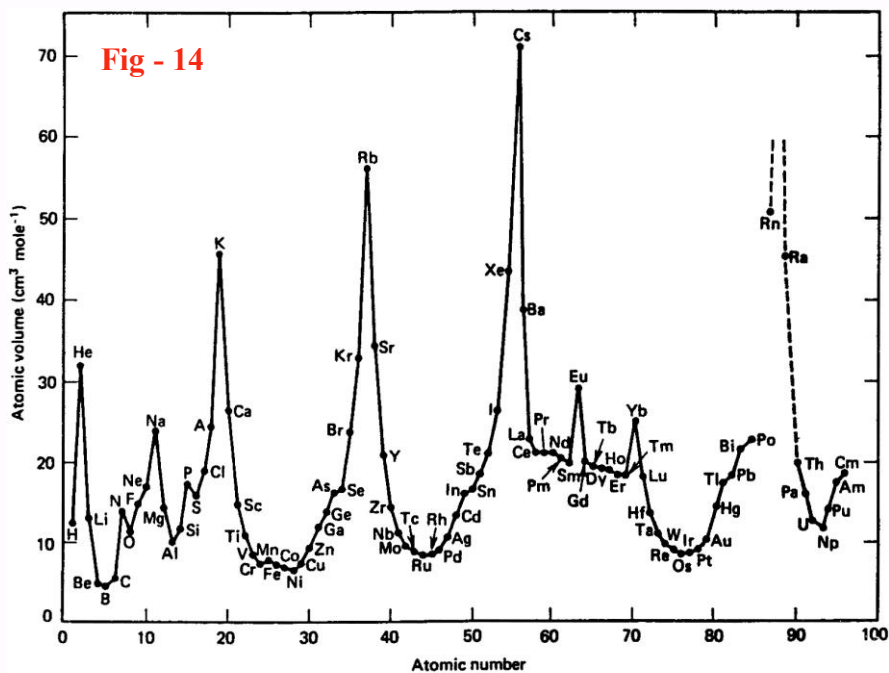
\* Moeller, T., “*Inorganic Chemistry. A Modern Introduction*”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Reverté, 1994, **pp 68 y 124**

\* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, **pp 79**.

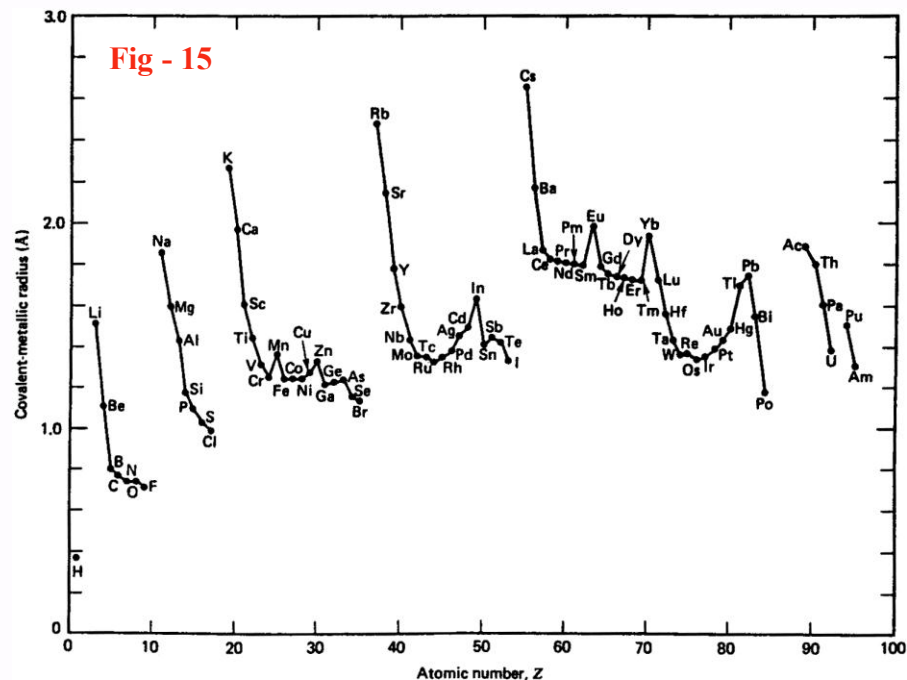
**Propiedades periódicas**      **Tamaño de los átomos**

Contracción al llegar al alcalino y cambiar de periodo

Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, pp 125



Atomic volumes of the elements. [Redrawn from T. Moeller, *Inorganic Chemistry*, pp. 130–131, John Wiley & Sons, New York (1952).]



Metallic and covalent radii of the elements.

- \* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 33**.
- \* Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, **pp 68 y 124**
- \* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, **pp 79**.

Propiedades periódicas      Tamaño de los átomos

Contracción al llegar al alcalino y cambiar de periodo

Masterton, W. L.; Hurley, C. N., “Principios y Reacciones”,  
4ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 164.

Radios atómicos (nm)						17	18
						H 0,037	He 0,05
1 Li 0,152	2 Be 0,111	13 B 0,088	14 C 0,077	15 N 0,070	16 O 0,066	F 0,064	Ne 0,070
Na 0,186	Mg 0,160	Al 0,143	Si 0,117	P 0,110	S 0,104	Cl 0,099	Ar 0,094
K 0,231	Ca 0,197	Ga 0,122	Ge 0,122	As 0,121	Se 0,117	Br 0,114	Kr 0,109
Rb 0,244	Sr 0,215	In 0,162	Sn 0,140	Sb 0,141	Te 0,137	I 0,133	Xe 0,130
Cs 0,262	Ba 0,217	Tl 0,171	Pb 0,175	Bi 0,146	Po 0,165	At 0,165	Rn 0,140

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 33.

\* Moeller, T., “Inorganic Chemistry. A Modern Introduction”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “Química Inorgánica”, Reverté, 1994, pp 68 y 124

\* Casabó i Gispert, J., “Estructura Atómica y Enlace Químico”, Reverté, 1999, pp 79.

## Propiedades periódicas      Potencial de Ionización

*P.I.:* Energía necesaria para arrancar un electrón desde un átomo aislado en fase gas y en su estado fundamental.

$$P.I. > 0$$

**En un periodo:**

$Z \uparrow$ ,  $Z^* \uparrow$ ,  $r \downarrow$ ,  $e^-$  más fuertemente atraído, P.I.  $\uparrow$  aumenta hacia la derecha

**En un grupo:**

$r \uparrow$ ,  $e^-$  más lejos, menos atraído, P.I.  $\downarrow$  aumenta hacia arriba

**Anomalías:** Be/B    Mg/Al

Be :  $1s^2 2s^2$      $\uparrow\downarrow$      $\square$   $\square$   $\square$     P.I.= 214,9 kCal/mol, orbital “s” más penetrante

B :  $1s^2 2s^2 2p^1$      $\uparrow\downarrow$      $\uparrow$   $\square$   $\square$     P.I.= 191,3 kCal/mol, orbital “p” menos penetrante

**Anomalías:** N/O    P/S

N :  $1s^2 2s^2 2p^3$      $\uparrow\downarrow$      $\uparrow$   $\uparrow$   $\uparrow$     P.I.= 335,1 kCal/mol, pierde capa semillena

O :  $1s^2 2s^2 2p^4$      $\uparrow\downarrow$      $\uparrow\downarrow$   $\uparrow$   $\uparrow$     P.I.= 314,0 kCal/mol, alcanza capa semillena

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 33.

\* Moeller, T., “Inorganic Chemistry. A Modern Introduction”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “Química Inorgánica”, Reverté, 1994, pp 68 y 124

\* Casabó i Gispert, J., “Estructura Atómica y Enlace Químico”, Reverté, 1999, pp 79.

**Propiedades periódicas      Potencial de Ionización**

*P.I.: Energía necesaria para arrancar un electrón desde un átomo aislado en fase gas y en su estado fundamental.*

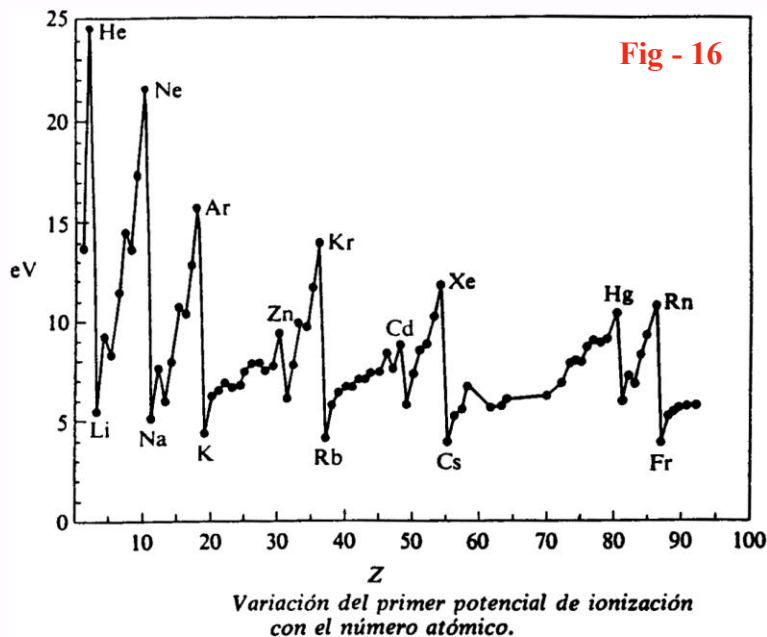
$P.I. > 0$

**En un periodo:**

$Z \uparrow, Z^* \uparrow, r \downarrow, e^-$  más fuertemente atraído, P.I.  $\uparrow$  aumenta hacia la derecha

**En un grupo:**

$r \uparrow, e^-$  más lejos, menos atraído, P.I.  $\downarrow$  aumenta hacia arriba



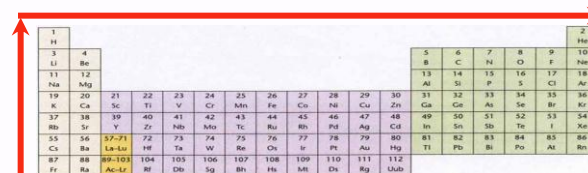
Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., Traducción española de la 1ª Ed. "Conceptos y Modelos en Química Inorgánica", Reverté, 1977, pp 46.

- \* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 33.**
- \* Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, **pp 68 y 124**
- \* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, **pp 79.**

**Propiedades periódicas**

**Potencial de Ionización**

kCal/mol	P.I. <sup>1</sup>	P.I. <sup>2</sup>	P.I. <sup>3</sup>
Be	214,9	419,9	3548
Mg	176,3	346,6	1848
Ca	141,0	273,8	1181
		s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>



kCal/mol	P.I. <sup>1</sup>	P.I. <sup>2</sup>
Li	124	1743
Na	118	1090
	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>

He	P.I. <sup>1</sup>	566
Li <sup>+</sup>	P.I. <sup>2</sup>	1744
Be <sup>2+</sup>	P.I. <sup>3</sup>	3548

**Isoelectrónicos**

$$Z^* = Z - \sum s_i$$

$$Z^* = Z - \sum s_i$$

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 33.

\* Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, pp 68 y 124

\* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 79.

Propiedades periódicas Afinidad Electrónica o Electroafinidad

A.E.: Energía que se libera al adicionar un electrón a un átomo aislado gaseoso en su estado fundamental, para formar un anión gaseoso.

$$A.E. < 0$$

En un periodo:

$Z \uparrow$ ,  $Z^* \uparrow$ ,  $r \downarrow$ , P.I.  $\uparrow$ , A.E.  $\uparrow$  aumenta hacia la derecha

En un grupo:

Subiendo,  $r \downarrow$ , P.I.  $\uparrow$ , A.E.  $\uparrow$  aumenta hacia arriba

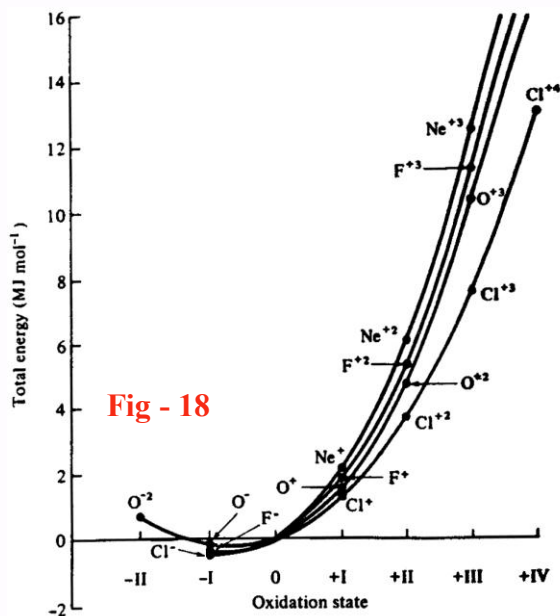


Fig - 18

Ionization energy–electron affinity curves for oxygen, fluorine, neon, and chlorine.

$$E = \alpha q + \beta q^2$$

$q =$  carga iónica

Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 41.

\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 33.

\* Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, pp 68 y 124

\* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 79.



Propiedades periódicas Electronegatividad

EN.: Fuerza con la que un átomo atrae hacia sí el par electrónico de enlace.

$$EN = \frac{PI + AE}{2} \quad 0 < EN < 4$$

Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, pp 128.

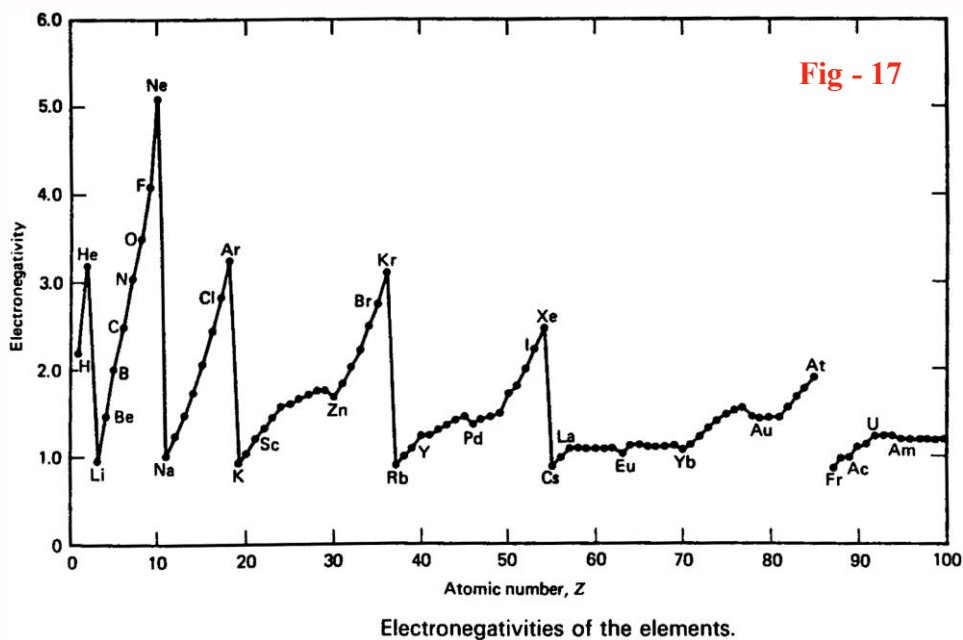


Fig - 17

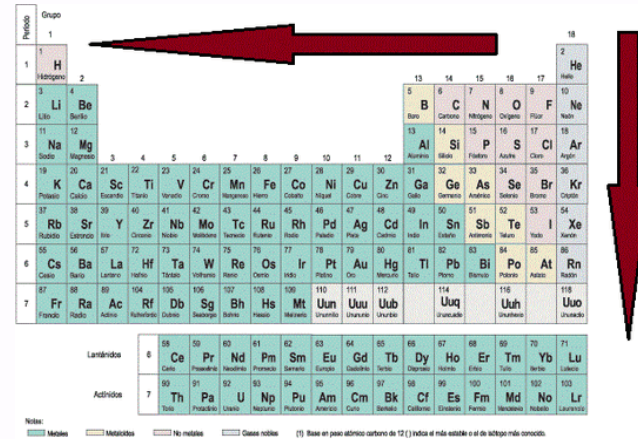
\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 33.

\* Moeller, T., "Inorganic Chemistry. A Modern Introduction", John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: "Química Inorgánica", Reverté, 1994, pp 68 y 124

\* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 79.

Propiedades periódicas

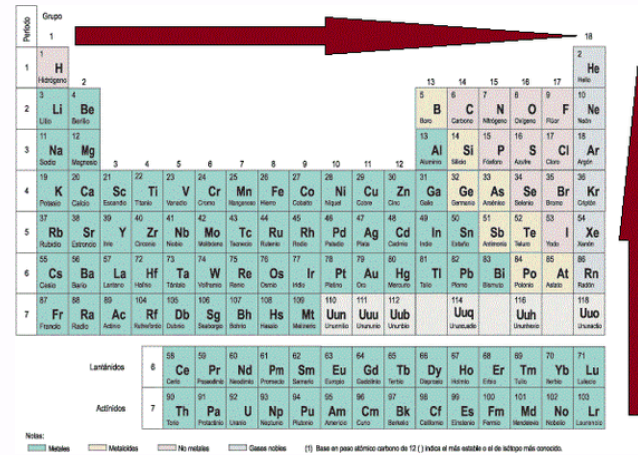
Tamaño de los átomos



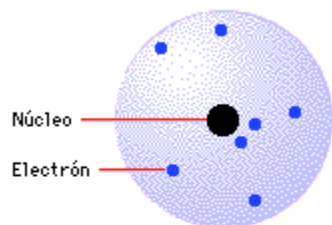
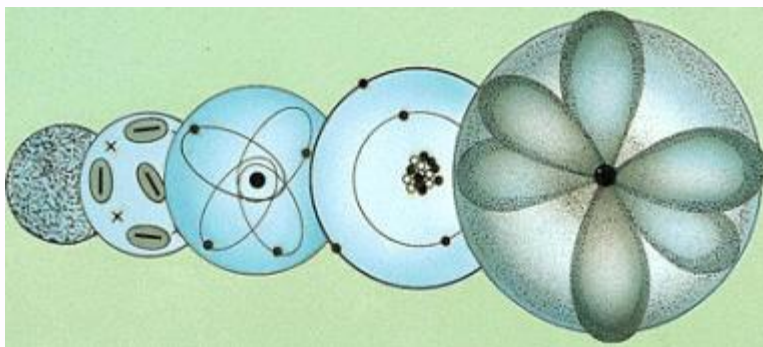
Potencial de Ionización

Afinidad Electrónica o Electroafinidad

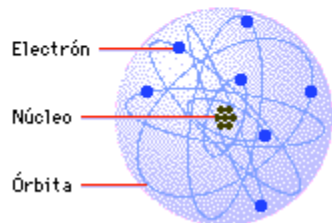
Electronegatividad



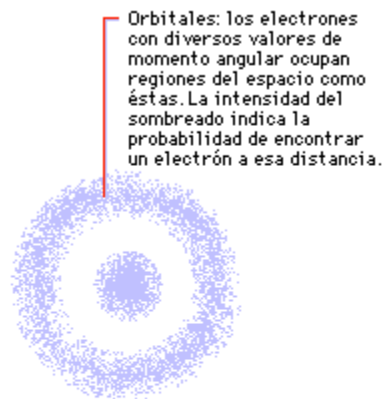
## Propiedades periódicas



**El modelo de Rutherford** representaba el átomo como un sistema solar en miniatura en el que los electrones se movían como planetas alrededor del núcleo.



**El modelo de Bohr** 'cuantizaba' las órbitas para explicar la estabilidad del átomo.



**El modelo de Schrödinger** abandonó la idea de órbitas precisas y las sustituyó por descripciones de las regiones del espacio (llamadas orbitales) donde es más probable que se encuentren los electrones.

