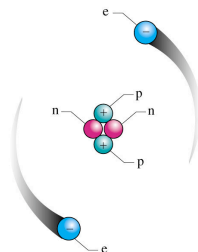


## Tema 2 Estructura electrónica del átomo

### Parte II

Bibliografía: Petrucci, temas 2 y 9



## Contenidos del tema

- Parte I
  - Introducción
  - Bases experimentales de la Mecánica Cuántica
- Parte II
  - Ecuación de ondas de Schrödinger y orbitales atómicos
  - El átomo de hidrogeno: números cuanticos y tipos de orbitales atómicos
  - Representación de los orbitales atómicos
  - Espín del electrón
  - Átomos hidrogenoides (monoelectrónicos)

## 3.- Ecuacion de ondas de Schrodinger y orbitales atomicos

Ecuación de ondas de Schrödinger

Significado físico de  $\Psi$

Funciones angular y radial para átomos hidrogenoideos

Etiquetas de los orbitales

## Ecuación de ondas de Schrödinger

- Schrödinger propuso una **ecuación de onda** para explicar el movimiento de partículas subatómicas. Su idea era describir cualquier partícula con propiedades de onda mediante una ecuación matemática denominada función de ondas.
  - ◆ formuló la ecuación de ondas por **intuición matemática**
- ¿Cómo procedió Schrödinger?
  - ◆ utilizaba la ecuación clásica de las ondas estacionarias
  - ◆ hipótesis de De Broglie:
    - onda asociada al electrón:  $\lambda = h/p$
  - ◆ condiciones a cumplir por el electrón:
    - el electrón no debe encontrarse en el infinito
    - probabilidad finita de encontrar al electrón en cualquier unidad de volumen a distancia finita
- Se puede resolver analíticamente para átomos monoelectrónicos (como el H)
- Los valores calculados de ciertas magnitudes (energía) concordaban con los medidos experimentalmente



Schrödinger, 1927

## Ecuación de ondas de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - Z \frac{e^2}{r} \psi = E \psi$$

$$H\Psi = E\Psi$$

$$\nabla^2 \psi \equiv \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \quad \text{operador hamiltoniano}$$

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m_e}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0$$

## Ecuación de Schrödinger

### ¿Qué relaciona la ecuación de ondas?

- ◆ Función de la amplitud  $\Psi(x,y,z)$  con:
- ◆  $E$  (energía total),  $V$  (energía potencial) y las coordenadas espaciales que describen el sistema

### Términos conocidos e incógnitas

- ◆ términos conocidos:

- $m$ ,  $V(x, y, z)$

- ◆ incógnitas:

- $E$ ,  $\Psi(x,y,z)$

✓ ( $E$ =conjunto de energías permitidas de la partícula; son las energías propias asociadas a cada función de onda)

### SOLUCIONES: ¿¿¿INFINITAS???

## Significado físico de $\Psi$ y $\Psi^2$

### Función de onda: $\Psi$ describe las propiedades ondulatorias de la partícula (electrón)

- ◆  $\Psi$  es simplemente una función matemática
  - (carece de significado físico)
- ◆  $\Psi$  puede ser real o imaginaria (en sentido matemático).
  - si es real corresponde a la amplitud de la onda (puede ser + o -)

### Densidad de probabilidad: $\Psi^2 \cdot dx \cdot dy \cdot dz$ ( $= \Psi^2 dv$ ) es la probabilidad de encontrar al electrón en un pequeño elemento de volumen $dv$

## Soluciones de la función de ondas

### Condiciones que debe cumplir $\Psi$ para ser una solución aceptable

- ◆ UNIVOCA (un único valor en cada punto)
- ◆ CONTINUA (la probabilidad no puede cambiar bruscamente)
  - en ningún punto puede ser igual a 1
  - debe ser 0 para  $r=\infty$
- ◆ NORMALIZADA:  $\int \Psi^2 dt = 1$  (normalización)

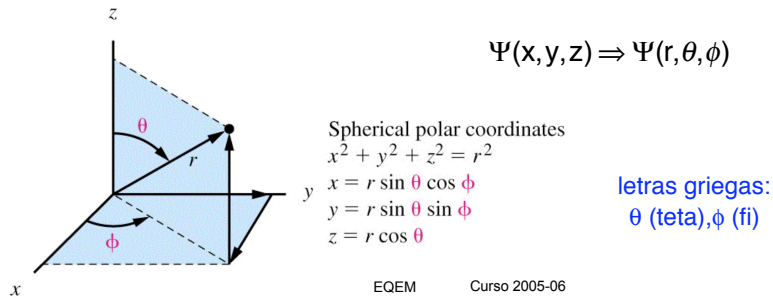
### La cuantización de la energía $E$ viene determinada por las condiciones límite impuestas a $\Psi$

- ◆ **Orbital:** cada una de las funciones de ondas monoeléctricas que describen el comportamiento del electrón. Son las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno
  - ◆ no confundir con las orbitas del modelo de Bohr

condiciones  
frontera

## Transformación en coordenadas polares de $\Psi$

- La solución de la ecuación de ondas se facilita si se transforman sus coordenadas cartesianas a polares
- Se puede descomponer una única función en dos partes:
  - Función de onda Radial:  $R(r)$
  - Función de onda Angular:  $Y(\theta, \phi)$



## Transformación en coordenadas polares de $\Psi$

La ecuación de Schrödinger en coordenadas polares:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E_T - V) \psi = 0$$

$$\Psi_{n,\ell,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) \cdot \Theta_{\ell,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$$

Funcion de onda Radial Angular

$$\Psi_{n,\ell,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m_l}(\theta, \phi)$$

## Soluciones de $\Psi$

$$\Psi_{n,\ell,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) \cdot \Theta_{\ell,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$$

Solucion a la Parte radial

$$R_{n,\ell}(r) = \sqrt{\frac{4(n-\ell-1)! Z^3}{[(n+\ell)!]^3 n^4 a_o^3}} \left( \frac{2Zr}{na_o} \right)^\ell \cdot e^{-Zr/na_o} \cdot L_{n+\ell}^{2n+\ell} \left( \frac{2Zr}{na_o} \right)$$

$n = 1, 2, 3, \dots$

Solucion a la Parte angular

$$\Phi_{m_l}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i m_l \phi} \quad \ell = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\Theta_{\ell,m_l}(\theta) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m_l|)!}{2(\ell+|m_l|)!}} P_\ell^{|m_l|}(\cos \theta) \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \ell$$

## Soluciones de la ecuación de ondas $\Psi$

- La resolución de la ecuación de ondas requiere introducir ciertos parámetros que son los **numeros cuanticos**:

- $R(r) \rightarrow \ell, n$  ( $n = n^\circ$  cuántico principal)
- $\Theta(\theta) \rightarrow m_\ell, \ell$  ( $\ell = n^\circ$  cuántico orbital)
- $\Phi(\phi) \rightarrow m_l$  ( $n^\circ$  cuántico magnético)

Schrödinger

- n** número cuántico **principal**,  $n = 1, 2, 3, \dots$   
 Define la energía media del electrón situado en las capas, K, L, M, ...
- ℓ** número cuántico secundario, **azimutal**,  $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$   
 Caracteriza la forma de los orbitales atómicos
- |        |   |   |   |   |   |     |
|--------|---|---|---|---|---|-----|
| $\ell$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | ... |
| estado | s | p | d | f | g |     |
- $m_l$**  número cuántico **magnético**,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$   
 Caracteriza las diferentes opciones de orientación de los orbitales

## Funciones angular y radial para átomos hidrogenoideos

TABLE 9.1 The Angular and Radial Wave Functions of a Hydrogen-like Atom

Angular Part $Y(\theta, \phi)$	Radial Part $R_{n,\ell}(r)$
$Y(s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$R(1s) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma r/2}$
$Y(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\phi$	$R(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma)e^{-\sigma r/2}$
$Y(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\phi$	$R(3s) = \frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 6\sigma + \sigma^2)e^{-\sigma r/2}$
$Y(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$	$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma r/2}$
$Y(d_{z^2}) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$	$R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4 - \sigma)\sigma e^{-\sigma r/2}$
$Y(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \cos 2\phi$	$R(3d) = \frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma r/2}$
$Y(d_{xy}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \sin 2\phi$	
$Y(d_{xz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta \cos\phi$	
$Y(d_{yz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta \sin\phi$	

$$a_0 = 0,529 \text{ \AA}$$

$$\sigma = \frac{2Zr}{na_0}$$

## 4.- Números cuánticos y orbitales

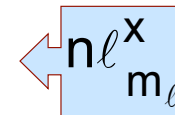
Sentido de los números cuánticos  
Etiquetas y valores.

## Números cuánticos

NOMBRE	SÍMBOLO	VALORES	SIGNIFICADO	Origen
principal	$n$	1, 2, 3, ... $\infty$	etiqueta la capa K, L M ..., especifica la <b>energía</b> media del electrón situado en dicha capa. Relacionado con el tamaño del orbital	Ecuación de Schödinger
angular	$\ell$	0, 1, ... (n-1)	etiqueta la subcapa. Caracteriza la <b>forma espacial del orbital</b>	
magnético	$m_\ell$	$\ell, \ell - 1, \dots, -\ell$	etiqueta los orbitales de la subcapa. Caracteriza las diferentes opciones de <b>orientación de los orbitales</b>	
espín	$m_s$	+1/2, -1/2	etiqueta el estado de espín indicando la dirección del mismo	Dirac, Relatividad

## Orbitales

- La función de onda  $\psi$  para una combinación dada de valores de  $n$ ,  $\ell$  y  $m$  se llama **orbital**
  - No hay que confundir el termino orbital con el de orbita del modelo de Bohr
- El orbital es una función de probabilidad, cuyo sentido físico se refiere a una región del espacio respecto del núcleo donde la probabilidad de encontrar un electrón de energía concreta posee un valor especificado (90%)
- Los orbitales se designan en función de los valores característicos de  $n$ ,  $\ell$  y  $m_\ell$  y es posible referirse a ellos mediante la notación siguiente (x indica el número de electrones):
  - $n$ : nº cuántico principal (numérica)
  - $\ell$ : nº cuántico azimutal (alfabética: s, p, d, f...)
  - $m_\ell$ : nº cuántico magnético
  - $x$ : indica el número de electrones





## Etiquetas de los orbitales

Designación de los valores de  $l$

$l = 0 \rightarrow s$      $l = 1 \rightarrow p$

$l = 2 \rightarrow d$      $l = 3 \rightarrow f$

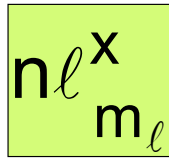
$l = 4 \rightarrow g$

Cada conjunto de 3 números cuánticos  $n, l, m_l$ , describe un orbital

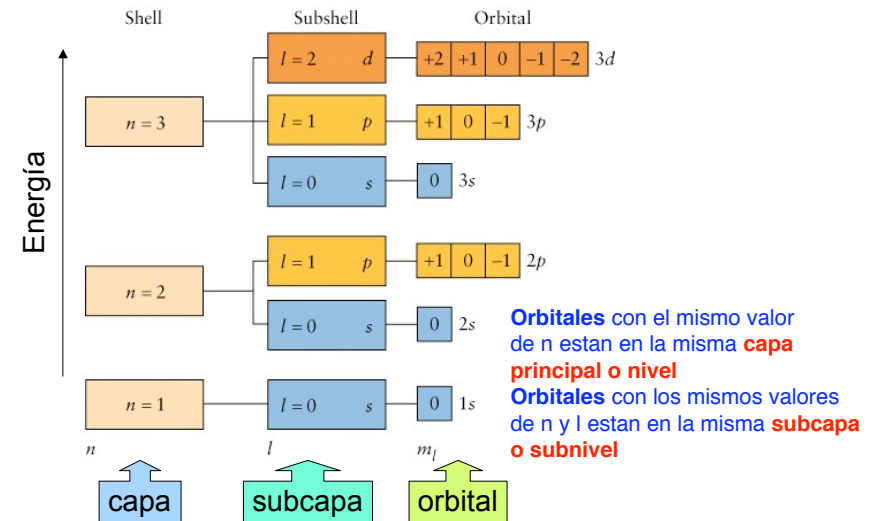
$n=2, l=1, m_l=-1 \rightarrow 2p_x$

$n=2, l=1, m_l=0 \rightarrow 2p_y$

$n=2, l=1, m_l=+1 \rightarrow 2p_z$



## Capas y subcapas



## Valores de los números cuánticos

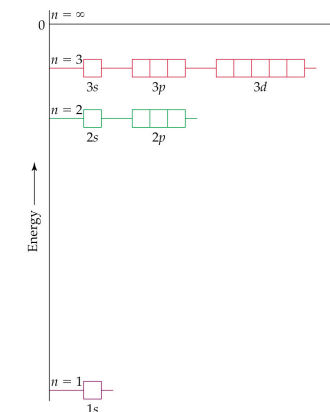
$n$	$l$	$m$	subcapa	nº orbitales ( $2l+1$ )	$n^2$
1	0	0	1s	1	1
2	0	0	2s	1	4
	1	-1, 0, 1	2p	3	
3	0	0	3s	1	9
	1	-1, 0, 1	3p	3	
	2	-2, -1, 0, 1, 2	3d	5	
4	0	0	4s	1	16
	1	-1, 0, 1	4p	3	
	2	-2, -1, 0, 1, 2	4d	5	
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	4f	7	

Número total de orbitales que hay en cada capa

## Energía de los orbitales

Niveles de energía de orbitales en un átomo de hidrógeno. Cada cuadro representa un orbital

Orbitales degenerados son aquellos que tienen la misma energía. Las energías de los orbitales para un átomo de hidrógeno únicamente dependen del nivel cuántico principal  $n$ .



## Energías permitidas del electrón en el H

- Los valores de las energías para el único electrón del átomo de hidrógeno ( $Z=1$ ) vienen dadas por:

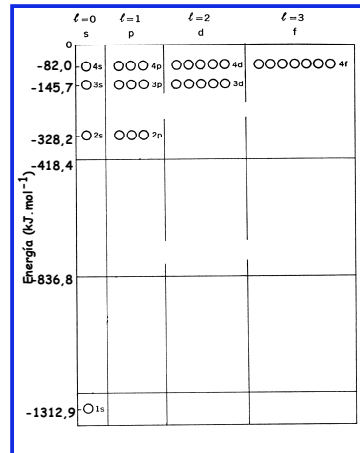
- $n$ : es el número cuántico principal
- $R_H$ : es la constante de Rydberg

$$E_n = -\frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4 \cdot Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot h^2 \cdot n^2} = -R_H \frac{1^2}{n^2}$$

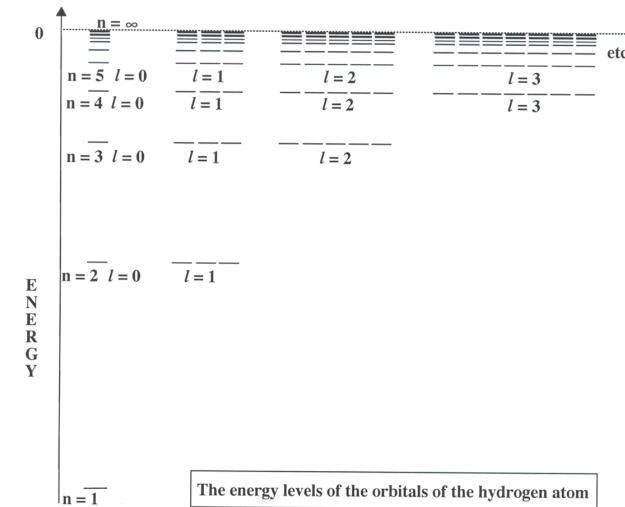
$$E = -2,178 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{n^2}\right) \text{J}$$

$$1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad R_H = 13,605 \text{ eV}$$

$$\begin{aligned} E(n=1) &= -1312,9 \text{ kJ/mol} \\ E(n=2) &= -328,2 \text{ kJ/mol} \\ E(n=3) &= -145,9 \text{ kJ/mol} \\ E(n=4) &= -82,05 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$



## Niveles energéticos de los orbitales del H



The energy levels of the orbitals of the hydrogen atom

## Ejercicios

- Calcula la energía necesaria para ionizar un mol de átomos de hidrógeno en su estado fundamental.

$$\text{DATOS: } N_A = 6,023 \cdot 10^{23} ; R_H = 2,1798 \cdot 10^{-18} \text{ J.}$$

Átomo de hidrógeno:  $Z=1$ ,  $n=1$

$$E_1 = -2,1798 \cdot 10^{-18} \cdot (1^2/1^2) = -2,1798 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

- Para ionizar un átomo de hidrógeno se requieren  $2,1798 \cdot 10^{-21} \text{ kJ}$
- Para ionizar un mol de átomos de hidrógeno se requieren  $2,1798 \cdot 10^{-21} \text{ (kJ/átomo)} \times 6,023 \cdot 10^{23} \text{ (átomos/mol)}$

$$\text{Solución: } I_1(\text{H}) = 1312,89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

## 5.- Representación de los orbitales del átomo de hidrógeno

Orbitales s  
Orbitales p  
Orbitales d  
Orbitales f

## Funciones radiales

$$R_{n,\ell}(r)$$

- Dependen de la distancia al núcleo ( $r$ )
- Dependen de los números cuánticos  $n$  y  $\ell$ .
- Probabilidad finita de hallar al electrón entre  $r = 0 - \infty$
- El estudio de  $R(r)$  frente a la distancia al núcleo:
  - ◆  $R_{n,\ell}(r)$  vs  $r$  parte radial
  - ◆  $R_{n,\ell}^2(r)$  vs  $r$  densidad de probabilidad radial
  - ◆  $4\pi r^2 R_{n,\ell}^2(r)$  vs  $r$  distribución radial
- Nodos [ $R(r)=0$ ]  $n^\circ$  nodos radiales =  $n - \ell - 1$
- Penetración de los electrones:  $s > p > d > f$

## Funciones angulares

$$\psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi)$$

- Determinan la forma y orientación de los orbitales.
  - $\ell = 0$  estados s, 1 orbital
  - $\ell = 1$ , estados p, 3 orbitales
  - $\ell = 2$ , estados d, 5 orbitales
  - $\ell = 3$ , estados f, 7 orbitales
- $Y_{\ell,m_\ell}$ : Paridad =  $(-1)^\ell$
- Nodos [ $Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi)=0$ ]  $n^\circ$  de nodos angulares =  $\ell$ 
  - ◆  $s = 0$   $p = 1$   $d = 2$  ( $d_{z^2}$ : 1 superficie cónica)  $f = 3$

TABLE 9.1 The Angular and Radial Wave Functions of a Hydrogen-like Atom

Angular Part $Y(\theta, \phi)$	Radial Part $R_{n,\ell}(r)$
$Y(s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$R(1s) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma r/2}$
$Y(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$	$R(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma r/2}$
$Y(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$	$R(3s) = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 6\sigma + \sigma^2) e^{-\sigma r/2}$
$Y(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$	$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma r/2}$
$Y(d_{z^2}) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4 - \sigma) \sigma e^{-\sigma r/2}$
$Y(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	$R(3d) = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma r/2}$
$Y(d_{xy}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$	
$Y(d_{xz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$	
$Y(d_{yz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$	

$$\sigma = \frac{2Zr}{na_0} \quad a_0 = \epsilon_0 \frac{h^2}{\pi m_e^2} = 0,529 \text{ \AA}$$

- Para obtener la función de onda para un estado particular, basta multiplicar las partes angular y radial de la función de onda y analizar esta.
- Todas las funciones de onda hidrogenoides son del tipo exponencial decreciente ( $e^{-Zr/na}$ )

## Representación de R y R<sup>2</sup>

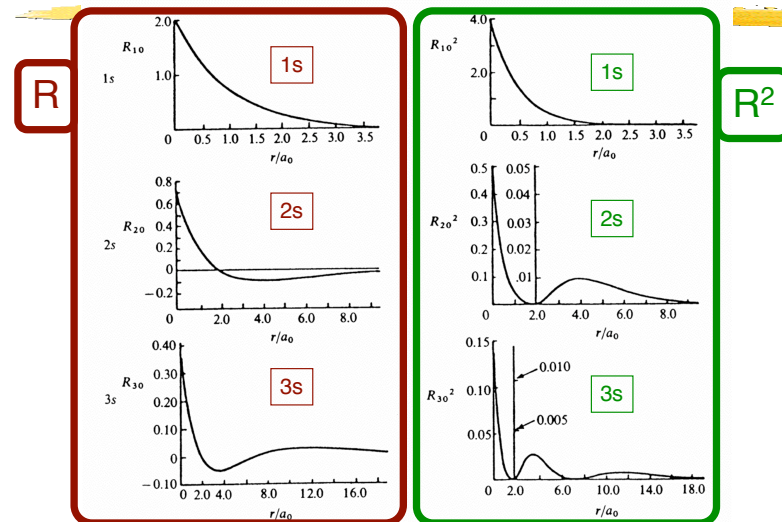
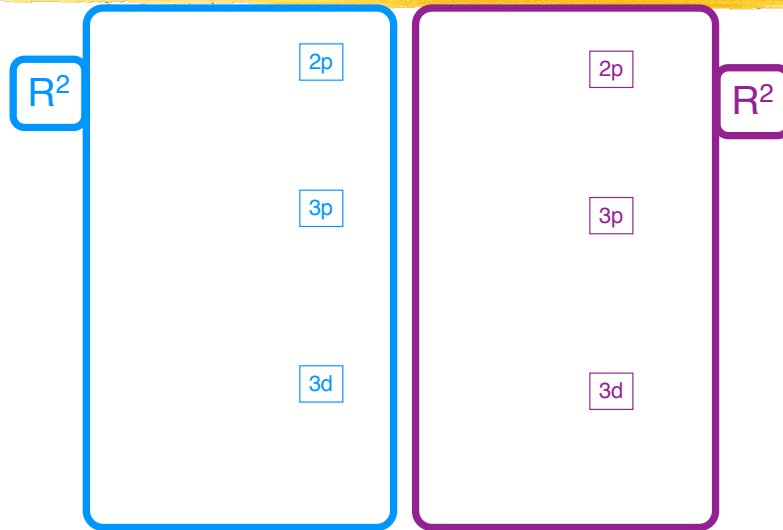


Figura 7.11 Función radial y su cuadrado para los orbitales 1s, 2s y 3s del hidrógeno, en unidades atómicas.

## Representacion de R y R<sup>2</sup>



## Orbitales s

- La función de onda completa la podemos obtener combinando las funciones de onda angular y radial.
- Como todas las funciones de onda hidrogenoides son de tipo exponencial decreciente ( $e^{-Zr/na}$ )
  - $\psi \rightarrow 0$  cuando  $r \rightarrow \infty$
  - (para  $r > 0 \rightarrow e^{-Zr/na} < 1$ )
- El decrecimiento es mas lento al aumentar el valor de n
  - el tamaño del orbital aumenta con n
- Las funciones tipo s presentan **simetría esférica**.
  - El valor de la función de onda sólo depende de la distancia al núcleo pero no de los ángulos
  - La probabilidad de encontrar al electrón sólo depende de la distancia al núcleo pero no de la dirección
- Para ciertos valores de r la función  $\Psi$  se anula (NODOS)

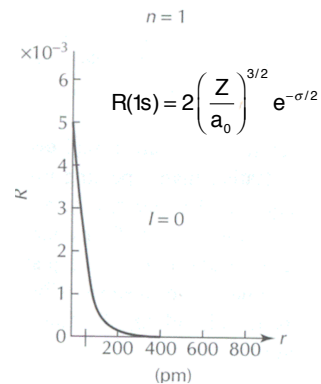
$$\psi(1s) = R(1s)Y(1s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma/2}$$

$$\psi(2s) = R(2s)Y(2s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$$

$$\psi(3s) = R(3s)Y(3s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 6\sigma + \sigma^2) e^{-\sigma/2}$$

## Orbital 1s

- El comportamiento de  $\Psi_{1s}$  viene dado unicamente por el de la parte radial
  - $\Psi_{1s}$  siempre positiva.
  - Decrece exponencialmente y tiende asintóticamente a cero cuando  $r \rightarrow \infty$
  - $\Psi_{1s}$  tiene valor máximo en el origen:
    - para  $r=0, e^{-Zr/a_0}=1$
    - $\Psi_{1s}(r=0) = (Z/a_0)^{3/2} (1/\pi^{1/2})$
- $\Psi_{1s}$  carece de nodos radiales y angulares

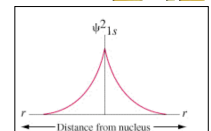


## Orbital 1s

- Densidad de probabilidad  $\Psi^2(1s)$ 
  - $\Psi^2(1s)$  tiene valor máximo en el origen:
  - La probabilidad de encontrar al electrón en un  $dV$  es tanto mayor cuanto menor es la distancia al núcleo.
- $\Psi^2(1s)$  tiende asintóticamente a 0 cuando  $r \rightarrow \infty$

$$\psi^2(1s) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{a_0^3} e^{-\sigma/2}$$

función densidad de probabilidad



distribucion de densidades en un plano



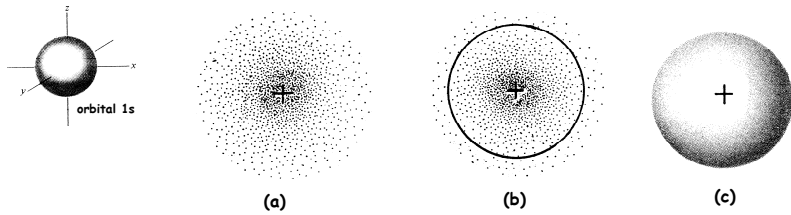
envolvente esférica que contiene el 90% de la densidad de carga electrónica



(a) 1s

## Representación del orbital 1s

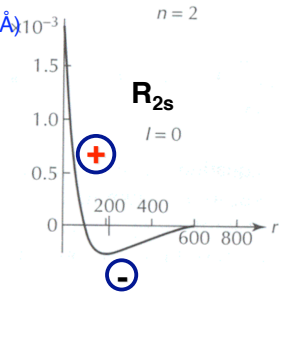
- Representación de la densidad de probabilidad
  - ◆ (a) Diagrama de puntos: a mayor densidad de puntos mayor probabilidad de encontrar al electrón.
  - ◆ (b) Diagrama de contorno: sección transversal capa esférica en cuyo interior la probabilidad de encontrar al electrón es del 90% (radio 1,4Å para el 1s)
  - ◆ (c) Superficie límite que encierra probabilidad 90%



## Orbital 2s

- $\Psi_{2s}$  puede tomar valores positivos y negativos.
- $\Psi_{2s}$  tiene valor máximo en el origen:
  - ◆ para  $r=0$ ,  $e^{-r/a}=1$
  - ◆  $\Psi_{2s}(r=0) = (1/a)3/2(1/8\pi)^{1/2}$
- Tiende asintóticamente a cero cuando  $r \rightarrow \infty$ 
  - ◆  $\Psi_{2s}$  se anula cuando:  $2-r/a=0 \rightarrow r=2a$  (1,058Å)
  - ◆ 1 nodo radial

$$\psi(2s) = R(2s)Y(2s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\sigma)e^{-\sigma/2}$$

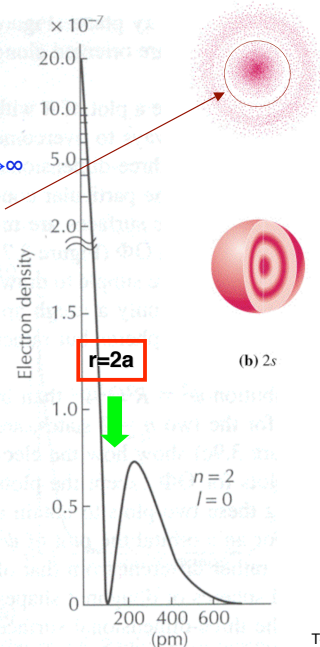


## Orbital 2s

- Densidad de probabilidad
  - ◆  $\Psi_{2s}^2$  tiene valor máximo en el origen.
  - ◆  $\Psi_{2s}^2$  tiende asintóticamente a 0 cuando  $r \rightarrow \infty$
- Esfera nodal para  $r=2a$  donde la densidad de probabilidad es 0
  - ◆ ( $\Psi_{2s}^2 = 0$  para  $r=2a$ )

$$\psi^2(2s) = 0 \Rightarrow \left(\frac{1}{32\pi}\right) \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 (2-\sigma)^2 e^{-\sigma} = 0$$

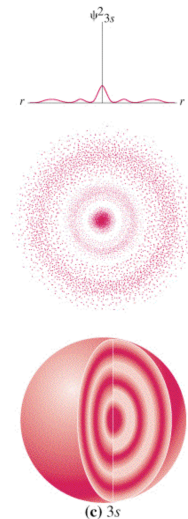
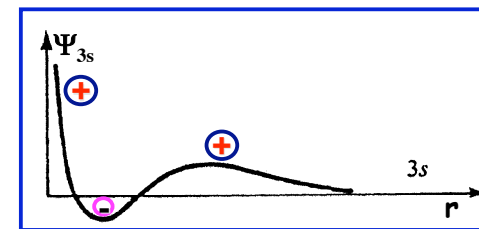
$$(2-\sigma)^2 = 0; \quad 2 - \frac{r}{a_0} = 0 \Rightarrow r = 2a_0$$



## Orbitales 3s

- La función densidad probabilidad tiene dos nodos
  - ◆ para  $r_1=1,902 \cdot a_0$  y  $r_2=7,098a_0$

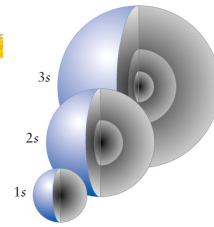
**Orbital 3s:**  
Nodos= 3-0-1=2



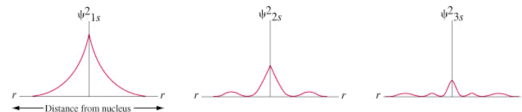
## Comparacion entre los orbitales s

- El tamaño del orbital ns aumenta con el valor de n
- Tamaño de los orbitales ns: Radio (Å) de la superficie de contorno del 99% de probabilidad

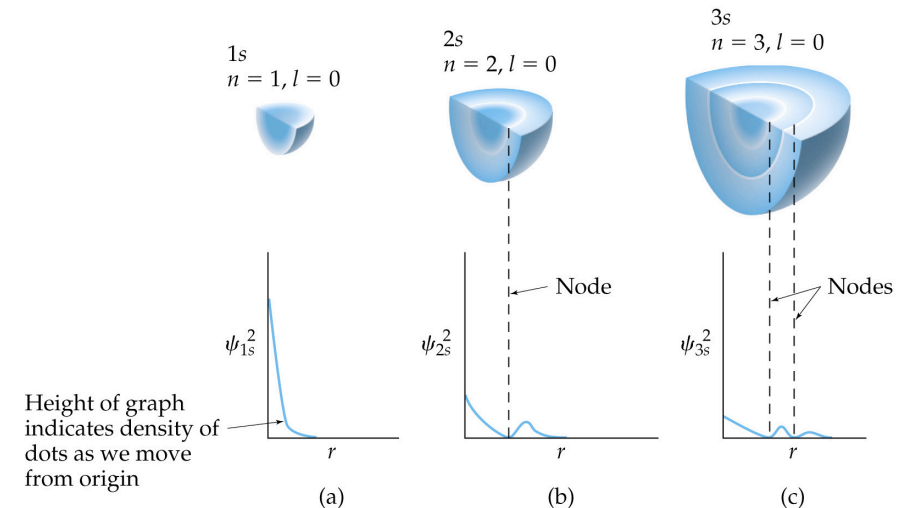
orbital	radio (Å)
1s	2,20
2s	6,50
3s	12,00



- Número de nodos radiales de los orbitales "s" viene dado por (n-1) o de modo mas general (n - l - 1)
- La probabilidad de encontrar a un electrón próximo al núcleo es mayor si éste ocupa un orbital 1s que si es 2s o 3s.
  - electrón 3s más externo que 2s, y éste más externo que el 1s.



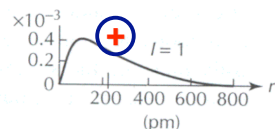
## Comparacion entre los orbitales s



## Orbitales np

- Todas las funciones de onda  $\Psi_{np}$  muestran una dependencia respecto de las coordenadas angulares ( $\theta, \phi$ )
- Su análisis es más complicado que en las funciones "ns":
  - Es necesario analizar separadamente la parte radial de la parte angular
  - $\Psi_{np} = R(r)_p \cdot Y(\theta, \phi)_p$
- Orbitales 2p. Parte radial**
  - Los tres orbitales 2p tienen la misma parte radial pero diferente parte angular (numero cuantico  $m_l$ )
  - La parte radial siempre es positiva (no hay nodos):
    - cuando  $r=0$ ,  $R(r)_{2p}=0$  : a diferencia de los orbitales s
    - cuando  $r \rightarrow \infty$ ,  $R(r)_{2p} \rightarrow 0$

### R(2p)



$$Y(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$$

$$Y(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$$

$$Y(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

$$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$$

$$R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/2}$$

## Orbitales np

- Parte angular de la funcion de onda
  - A diferencia de los orbitales ns no es una constante sino que muestra una dependencia con  $Y(\theta, \phi)$
  - La parte angular del orbital 2pz es la mas facil de analizar

$$Y(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$$

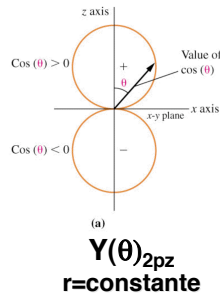
$$Y(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$$

$$Y(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$



## Orbital 2pz. Representación de la parte angular

- Todos los puntos con el mismo valor de  $r$  y  $\theta$  tienen el mismo valor de la función de ondas
- Se obtienen dos esferas tangentes
- Valores que toma la función  $Y(\theta)_{2pz}$  en función del ángulo  $\theta$  :
  - ◆  $Y(\theta)_{2pz} > 0$  para  $0 \leq \theta < \pi/2$ ,
  - ◆  $Y(\theta)_{2pz} < 0$  para  $\pi/2 < \theta < \pi$ ,
- Valores singulares de  $Y(\theta)_{2pz}$  :
  - ◆ para  $\theta = 0 \rightarrow \cos 0^\circ = 1$ ;  $\theta = \pi \rightarrow \cos \pi = -1$
  - ◆ para  $\theta = \pi/2 \rightarrow \cos \theta = 0$
  - ◆ **plano xy es un plano nodal**
- Valores extremos para  $Y(\theta)_{2pz}$ :
  - ◆ la función  $Y(\theta)_{2pz}$  toma valores máximos (+1 o -1) sobre el eje z ( $\theta = 0, \pi$ )
  - ◆ Para una distancia dada, la probabilidad de encontrar al electrón es máxima sobre el eje z



$$Y(2p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

## Función de probabilidad del orbital 2pz

- Función de probabilidad  $\Psi_{2pz}^2$ :
  - $\Psi_{2pz}^2 = R^2(r)_{2pz} \cdot Y^2(\theta)_{2pz}$
- La probabilidad máxima de encontrar al electrón  $2p_z$  se presenta sobre los semiejes z a cierta distancia del núcleo a la cual es máxima la función  $R^2(r)_{2pz}$
- El orbital  $2p_z$  tiene las zonas de máxima probabilidad electrónica orientadas y distribuidas según direcciones preferenciales del espacio, al contrario que los orbitales "ns"
- Todos los puntos del plano xy constituyen un plano nodal:  $Y^2(\theta)_{2pz} = 0$

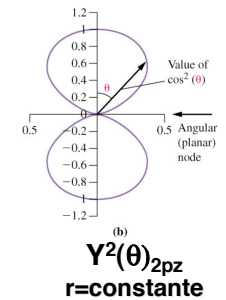
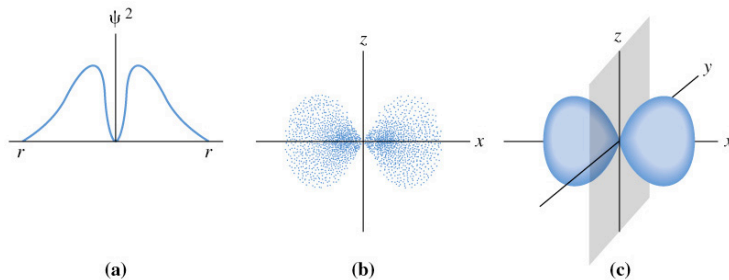


Diagrama de contorno del  $2p_z$ .

Los contornos son las líneas del plano yz en las que  $Y^2_{2pz}$  es constante; en tres dimensiones encierran el 50% y el 99% de la densidad de probabilidad total.

## Orbitales p



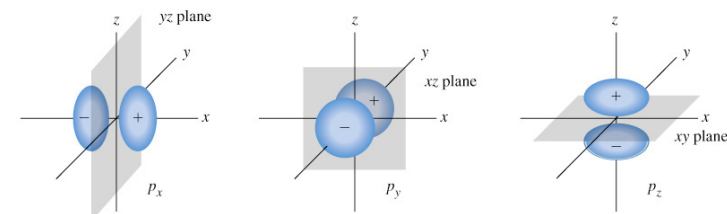
a) El Valor de  $\Psi^2$  es cero en el núcleo, aumenta hasta un máximo a cierta distancia (según el eje x, y o z) y luego disminuye al aumentar la distancia.

b) Los puntos representan la probabilidad y la densidad de carga del electrón en un plano que pasa a través del núcleo (p.e. el plano xz)

c) Superficie límite que encierra el 90% de probabilidad de encontrar al electrón  $2p_x$ . La probabilidad disminuye hasta hacerse cero en el plano nodal yz.

Representaciones de la parte angular  $Y^2(\theta)_{2p}$ . Son lóbulos alargados

## Nodos en los orbitales p



### Orbitales 2p:

- ◆ Los tres orbitales 2p son:
  - perpendiculares entre sí
  - presentan fuerte carácter direccional
- ◆ Los orbitales 2p no tienen nodos en la parte radial
- ◆ La superficie nodal se debe a la parte angular

Los orbitales p se representan dirigidos según los ejes x, y, z. En cada lóbulo se indica el signo de la  $\Psi_{2p}$  (debido a la parte angular  $Y(\theta)_{2p}$ , ya que  $R(r)_{2p}$  es positivo) y **no deben confundirse con cargas eléctricas.**



## Orbitales p

$$Y(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\phi$$

$$Y(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\phi$$

$$Y(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$$

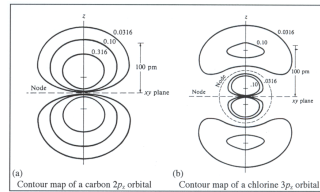
$$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$$

$$R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/2}$$

### Orbitales 3p:

- Los tres orbitales 3p tienen la misma parte radial
  - Los orbitales 3p tienen 1 nodo radial
- La parte angular es la misma que los correspondientes a los 2p
  - Los orbitales 3p tienen 1 nodo angular cada uno

función	plano nodal
$Y_{2pz}$	xy
$Y_{2px}$	yz
$Y_{2py}$	xz



### Orbitales np:

- el tamaño aumenta en la serie:  $2p < 3p < 4p \dots$
- el número de nodos radiales de las funciones np viene dado por  $n-2=n-l-1$
- el número de nodos radiales es siempre 1

## Orbitales d. Función radial

### Parte radial orbitales 3d:

- $R(r)_{3d}$  es siempre  $> 0$

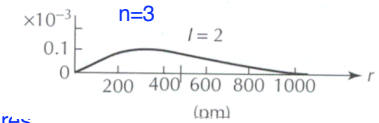
- $r=0 \Rightarrow R(r)_{3d}=0$
- $r \rightarrow \infty \Rightarrow R(r)_{3d} \rightarrow 0$

- No hay nodos radiales

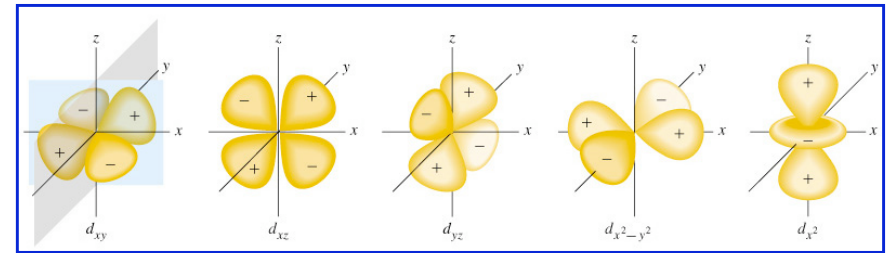
### Parte angular:

- presentan 2 superficies nodales angulares

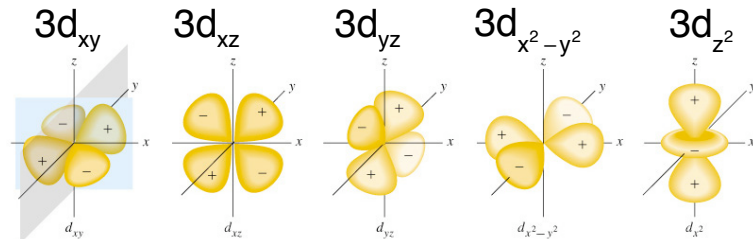
$$R(3d) = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/2}$$



Orbitales 3d: Presentan 2 superficies nodales debido a la parte angular (l=2).



## Orbitales d

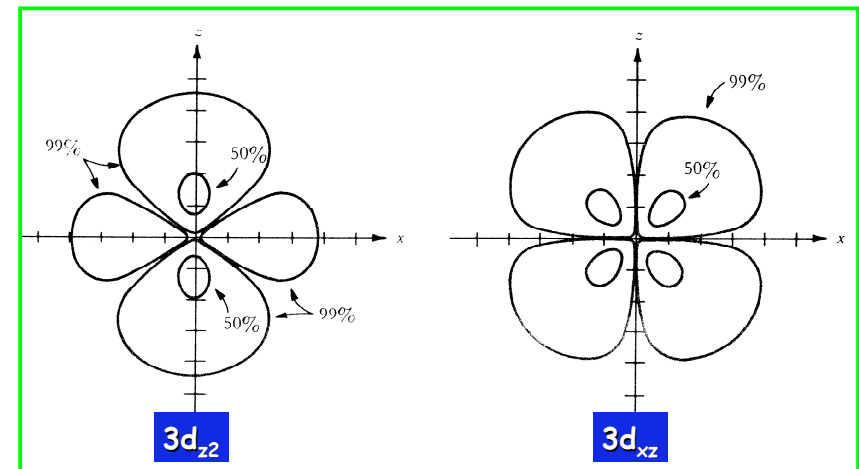


Las designaciones xy, xz, etc se relacionan con el número cuántico  $m_l$ . El número de superficies nodales es igual al número cuántico  $l$ . Para los orbitales 3d hay dos superficies nodales angulares (las del orbital  $d_{z^2}$  son cónicas)

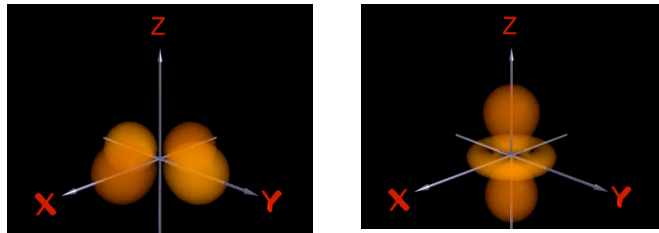
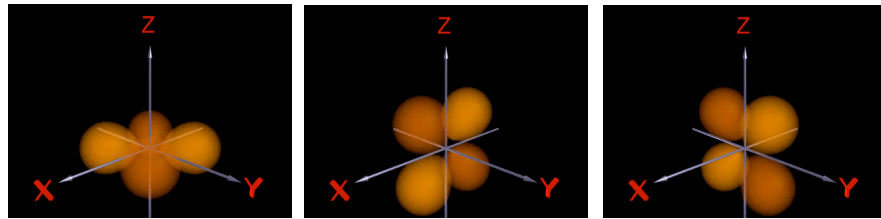
función	planos nodales
$3d_{xy}$	XZ, YZ
$3d_{xz}$	XY, YZ
$3d_{yz}$	XY, XZ
$3d_{x^2-y^2}$	Bisectrices: XY-Z
$3d_{z^2}$	Superficie conica

## Orbitales d

### Diagramas de contorno en el plano xz de los orbitales $3d_{z^2}$ y $3d_{xz}$



## Orbitales d



## Nodos radiales y angulares

orbital	nodos radiales: $n - \ell - 1$	nodos angulares: $\ell$
ns	$n-1$	0
np	$n-2$	1
nd	$n-3$	2

nodos totales =  $n-1$

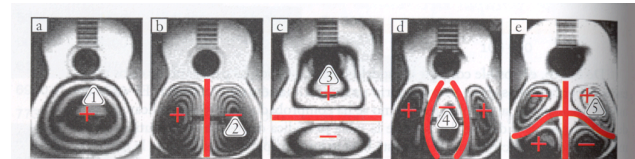


Figura 4.35.

Ondas estacionarias en el cuerpo acústico de una guitarra. Las líneas rojas y curvas indican los nodos. Cada nodo traza una parte de la superficie que no se mueve. En cualquier instante, las superficies de los lados opuestos de un nodo se mueven en direcciones opuestas (acercándose a ti, +, o alejándose de ti, -), igual que la cuerda de una guitarra en cada lado de uno de sus nodos, Figura 4.24.

Para saber mas...

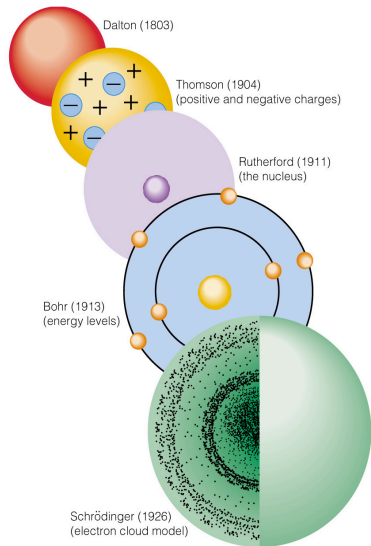
Orbitales f

## Tabla de orbitales atómicos

	$\ell=0$ m=0	$\ell=1$ m=0 m=1	$\ell=2$ m=0 m=1 m=2	$\ell=3$ m=0 m=1 m=2 m=3
1				
2				
3				
4				

<http://www.orbitals.com/orb/orbtable.htm>

## Evolución del modelo atómico

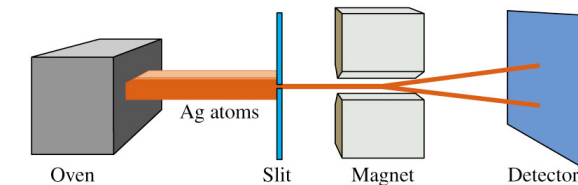


## 6.- El cuarto número cuántico

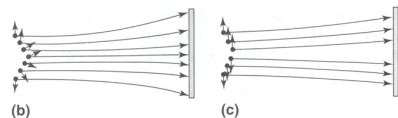
Espín electrónico

## Espín electrónico

### Experimento de Stern-Gerlach (1921)



campo magnético  
no uniforme

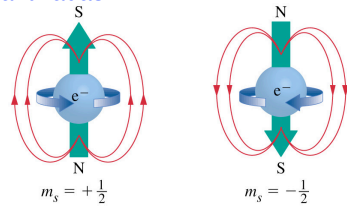
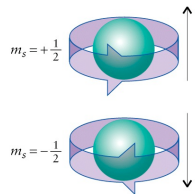


## Experimento de Stern-Gerlach

- Se vaporiza plata en un horno y los átomos se hacen pasar a través de un campo magnético
- **Observación:** El haz de átomos se desdobra en dos.
- **Explicación:**
  - ◆ Un electrón, debido a su espín, genera un campo magnético.
  - ◆ Un par de electrones con espines opuestos no tiene campo magnético neto.
  - ◆ En un átomo de Ag, 23 electrones tienen un tipo de espín y 24 del tipo opuesto. La dirección del campo magnético neto producido depende solamente del espín del electrón desapareado.
  - ◆ En un haz de átomos de Ag existe la misma probabilidad de que el electrón desapareado tenga espín  $+1/2$  que  $-1/2$ . El campo magnético inducido por los átomos interactúa con el campo magnético externo, no uniforme, desdoblándose el haz de átomos de Ag en 2 haces.

## Espín electrónico

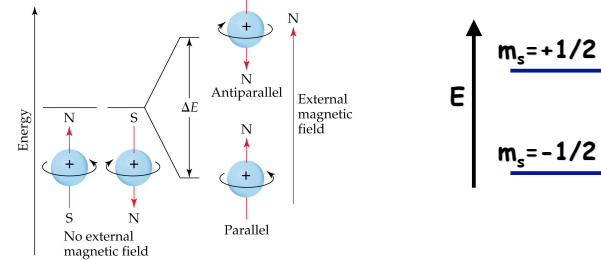
- Espín (del inglés spin):
- El electrón posee momento angular de rotación intrínseco:
  - ◆ de naturaleza mecanico-cuántica
  - ◆ no depende del estado orbital
  - ◆ es una magnitud vectorial
    - $Im.a.s.=(\hbar/2\pi)[s(s+1)]^{1/2}$ ;
    - $s$  es el número cuántico de espín=1/2
- Direcciones del vector m.a.s. están cuantizadas:
  - ◆  $m_s(\hbar/2\pi)$
  - ◆  $m_s=+1/2$  ó  $-1/2$



Visualización del espín del electrón  
 Dos electrones con espines opuestos  
 generan campos magnéticos opuestos que  
 se anulan entre sí.

## Espín electrónico

- Para un átomo monoelectrónico:
  - ◆ en ausencia de campo magnético
    - la misma fracción de átomos con su electron con  $m_s=+1/2$  o  $-1/2$ . Ambos estados son degenerados
  - ◆ si se aplica un campo magnético
    - el estado con  $m_s=-1/2$  tiene menor energía ya que su momento magnético se alinea con el campo externo

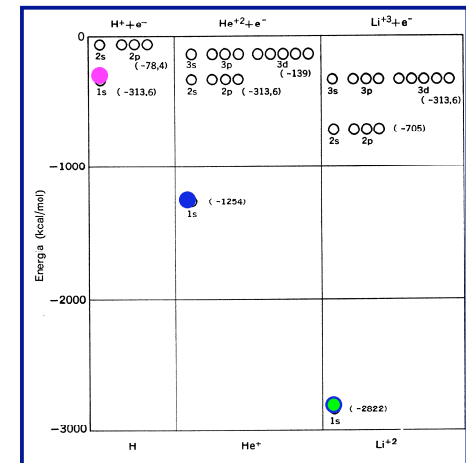


Para definir un electrón hacen falta 4 números cuánticos:  $n, l, m_l, m_s$

## 7.- Atomos hidrogenoideos

## Átomos hidrogenoideos

- Aquellos con 1 electron pero con núcleos con mayor  $Z$ 
  - ◆  $He^+, Li^{2+}, \dots$
- La energía de los orbitales viene expresada por la función
  - ◆  $E_n = -R_H Z^2/n^2$
- Al aumentar  $Z$  el electrón se siente más atraído. Por tanto disminuye el tamaño del orbital
  - ◆ H:  $1s, r=0,79\text{Å}$
  - ◆  $He^+$ :  $1s, r=0,39\text{Å}$





Para saber mas...

Orbitales f

## Orbitales f

