

1. Introducción

O coñecemento da configuración electrónica dun átomo, tanto en estado neutro, coma en calquera forma iónica, é crucial para comprendermos aspectos tan fundamentais da súa química como o seu comportamento redox, o seu comportamento magnético, ou a súa interacción coa radiación electromagnética, responsable dos seus espectros atómicos característicos, ou de propiedades como a cor.

A configuración electrónica depende basicamente de factores enerxéticos de diversos tipos.

2. Enerxías dos niveis atómicos e espectros atómicos

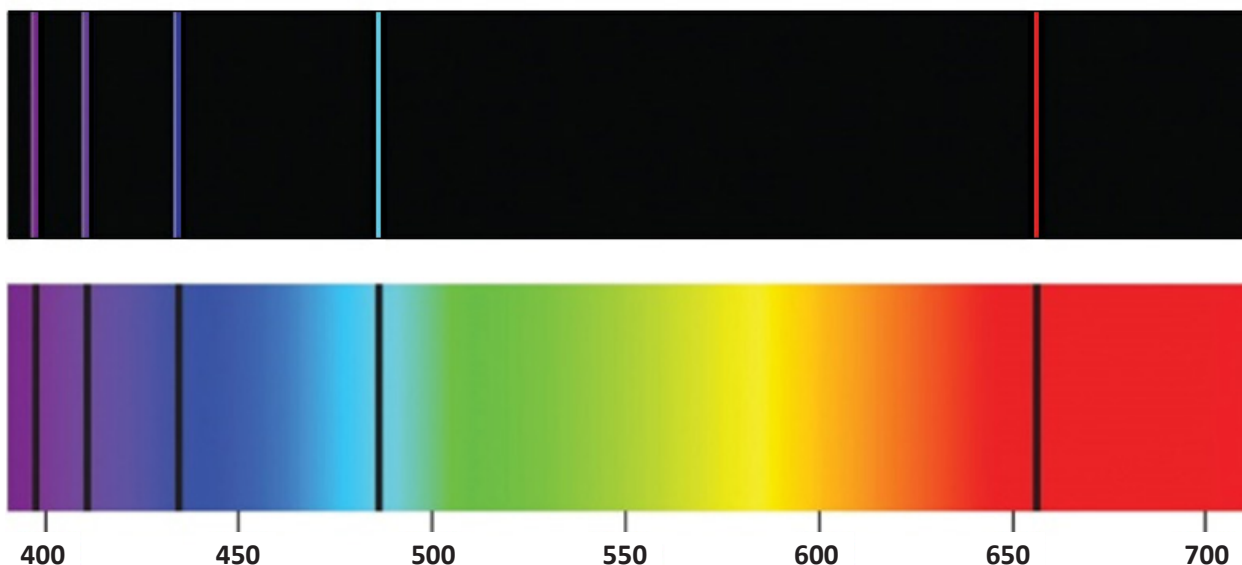
Se nun átomo hai un **único electrón**, como acontece no hidróxeno, este electrón sente plenamente a atracción do seu núcleo. No ámbito enerxético, esta situación pode explicarse de xeito sinxelo co modelo de Bohr, moi simple, pero é o primeiro para o átomo que introduce conceptos mecano-cuánticos. É capaz de explicar numericamente, cun modelo orbital cuantizado, o espectro atómico deste átomo (H), así como daqueles semellantes a el, é dicir cun único electrón, tamén chamados unieletrónicos ou hidroxenoides, como é o caso do ión He⁺.

Os **espectros atómicos**, en ausencia de campo magnético externo, apreciámoslos como conxuntos de **liñas** a lonxitudes de onda moi definidas (Figura 1). Cada liña é o

resultado do tránsito dos electróns entre dous diferentes niveis de enerxía moi definidos (cuantizados) presentes nos átomos, tanto ao absorber enerxía externa (espectros de **absorción**), como ao perdela en forma de emisión de radiación electromagnética (espectros de **emisión**).

Algo fundamental para ter sempre en conta é que calquera átomo tende a estar nun estado de **mínima** enerxía, coñecido como **estado fundamental**. No caso do H, o estado fundamental corresponde a aquel no que o seu electrón se localiza no orbital do nivel cuantizado de menor enerxía, que é o nivel máis próximo ao núcleo. Cada nivel ou **capa** relaciónase co número cuántico principal n , neste caso o $n = 1$. No modelo de Bohr considérase que se atopa a unha distancia radial de 0.0529 nm. Esta distancia coñécese como unidade atómica (a_0).

Se un electrón, logo de absorber enerxía do exterior, acadase un orbital de maior enerxía ($n > 1$), pasaría a un **estado excitado**. Non obstante, tenderá posteriormente a volver a estados de menor enerxía, e finalmente ao estado fundamental, o que dá lugar ao espectro de emisión (cada tránsito diferente a unha liña). Dado que cada elemento presenta diferenzas nos seus niveis enerxéticos, isto fai que cada un presente un espectro propio e característico, así como diferenciador dos outros elementos, razón pola que se usan para a súa identificación inequívoca.



Infravermello (IR) > 750 nm; Visible (Vis) 400 - 750 nm; Ultravioleta (UV) 10-400 nm, raios X (XR) < 10 nm

Figura 1. Espectros de absorción (abaixo) e de emisión (arriba) correspondentes ao átomo de H.

2.1. Enerxías dos niveis atómicos nos átomos unieletrónicos

Segundo o modelo de Bohr, para o H ($Z = 1$), a enerxía de cada un dos seus niveis atómicos pode deducirse do seu espectro, pois é o resultado das diferenzas de enerxía dos distintos niveis cuantizados. Esta enerxía pode calcularse para un determinado nivel, coa sinxela ecuación do modelo orbital de Bohr:

$$E_n = R_H/n^2$$

sendo R_H a coñecida como constante de Rydberg, e n o número cuántico principal asociado á correspondente capa (Figuras 1 e 2). Así, a enerxía da capa, só resulta depender de n .

Ademais, para calquera outro átomo cun só electrón, tamén pode xeneralizarse que a enerxía dunha capa é:

$$E_n = RZ^2/n^2$$

sendo R unha constante practicamente similar á do H, e Z o número atómico do átomo en cuestión.

Dado que estas enerxías dependen de n^2 , medran exponencialmente, polo que a medida que se sobe de nivel están máis e máis próximas, e con valores tamén cada vez máis próximos a cero (Figura 2). Este valor nulo para

a enerxía, implica que o electrón deixaría de estar atraído polo núcleo e, polo tanto, o átomo pasaría a estar ionizado cunha carga (+1).

Se ben o modelo de Bohr está baseado no suposto de que o electrón do átomo de H orbita esfericamente arredor do núcleo, os orbitais poden entenderse como rexións do espazo próximo ao núcleo atómico con densidade electrónica, que está relacionada coa probabilidade para atopar o electrón nelas. No caso do H, a zona de máxima densidade e probabilidade coincide co raio calculado por Niels Bohr, a_0 para $n = 1$.

Moi sinxelamente, no eido enerxético, dentro de cada capa pode haber diferentes subcapas, que dependen, basicamente, do **número cuántico secundario l** (tamén chamado azimutal ou do momento angular), e que se relaciona con diferentes tipos de orbitais atómicos. Así, segundo o valor de l , falamos de diferentes tipos de orbitais, que varían moito nas súas formas:

$l = 0 \rightarrow$ tipo s

$l = 1 \rightarrow$ tipo p

$l = 2 \rightarrow$ tipo d

$l = 3 \rightarrow$ tipo f , e ademais sucesivamente:

$l = 4 \rightarrow$ tipo g ...

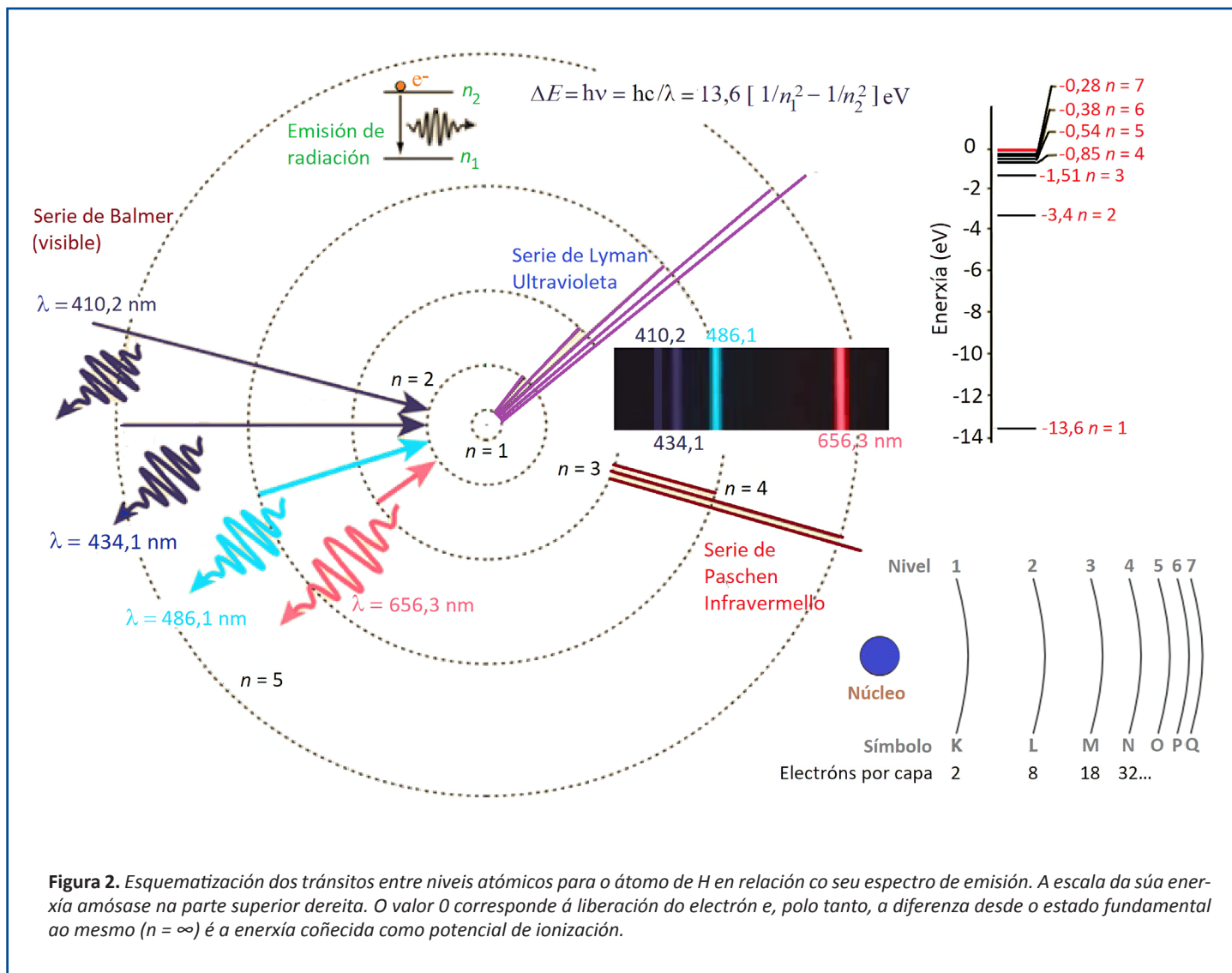
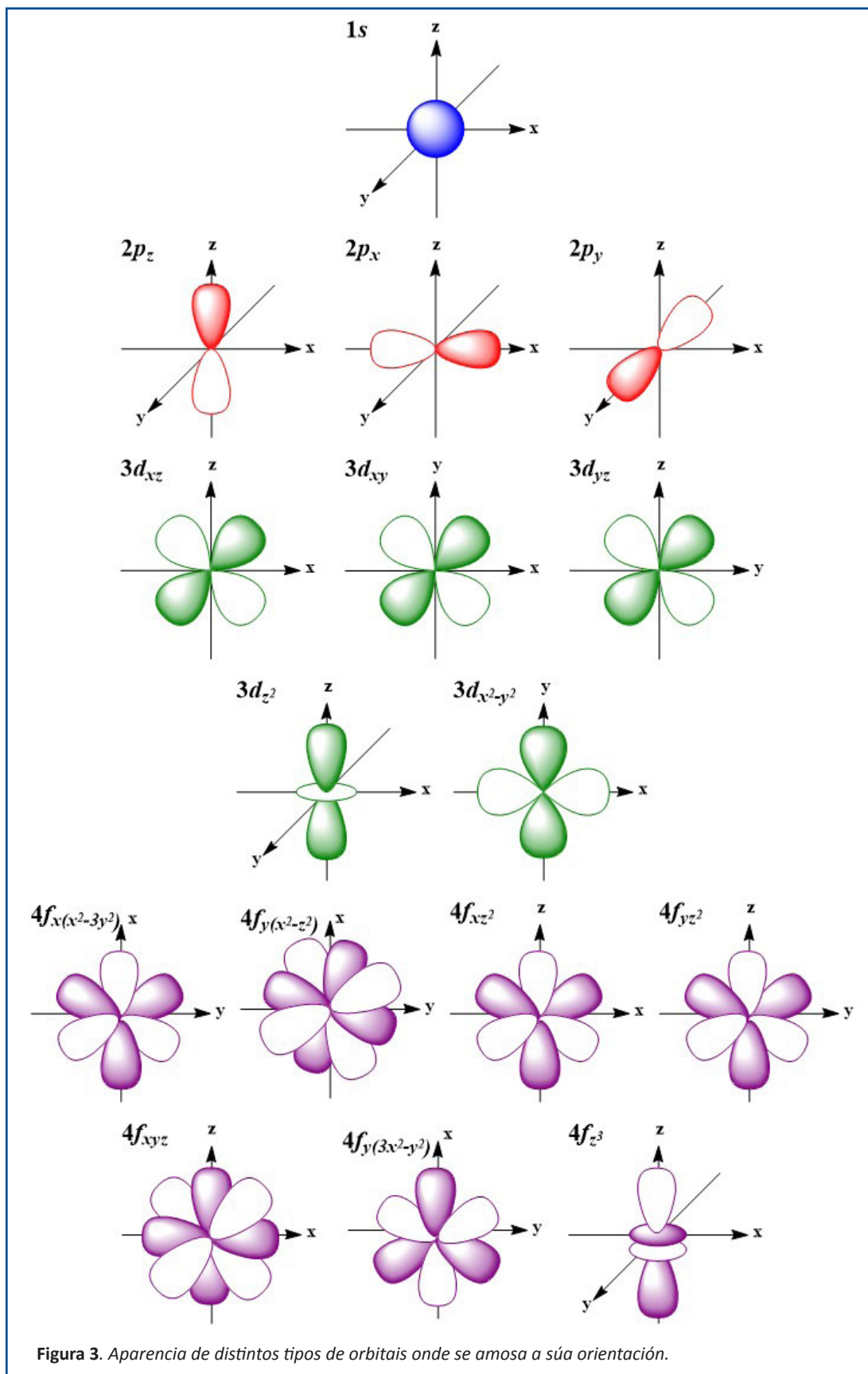
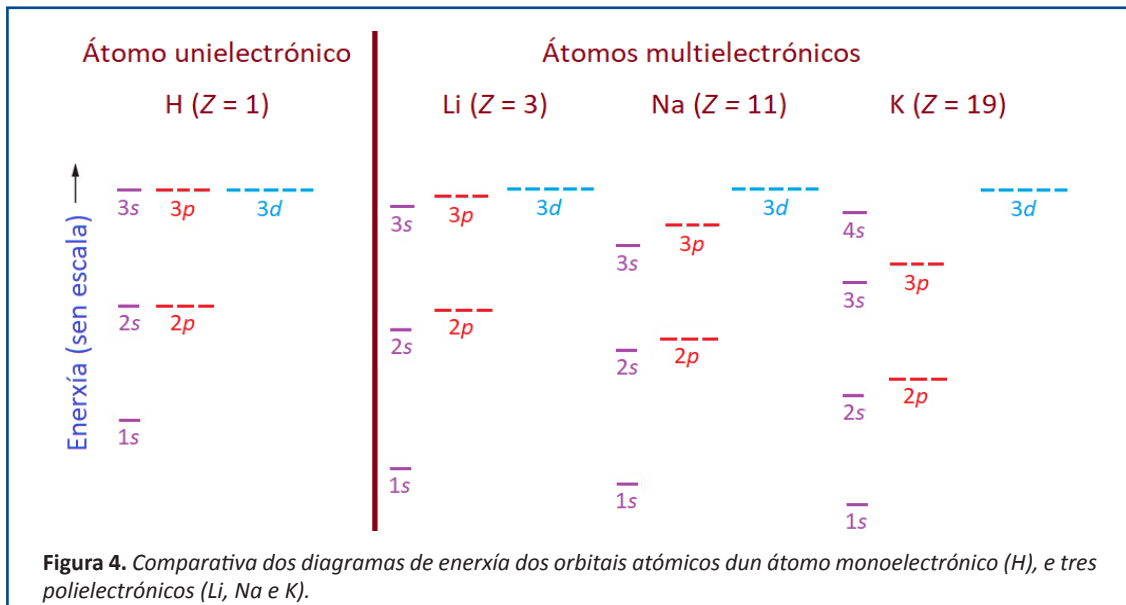


Figura 2. Esquemática dos transicións entre niveis atómicos para o átomo de H en relación co seu espectro de emisión. A escala da súa enerxía amósase na parte superior dereita. O valor 0 corresponde á liberación do electrón e, polo tanto, a diferenza desde o estado fundamental ao mesmo ($n = \infty$) é a enerxía coñecida como potencial de ionización.

Ao tempo, para cada tipo de orbital, aparecen diferentes orientacións angulares, ao distribuírse no espazo próximo arredor do núcleo, e que están relacionadas cun terceiro número cuántico, o magnético, m . Así, considérase que, basicamente, cada orbital depende de tres números cuánticos: n , l e m onde, $n = 1, 2, 3, \dots$; $l = 0, 1, 2, 3 \dots n - 1$, e $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$, que conteñen un máximo de dous electróns, con diferentes spins, os cales están relacionados cun cuarto número cuántico: o d spin, m_s . Deste xeito, considéranse

tres orbitais de tipo p , equivalentes pero con diferentes orientacións espaciais (neste caso coincidentes cos eixes cartesianos x , y e z). De xeito similar consideramos 5 tipos de orbitais d , ou 7 de tipo f . Por esa razón, o número de electróns que se pode localizar en cada capa vaise incrementado con n (Figura 2). A complexidade destes orbitais e o número de **nodos** (con densidade electrónica nula) que presentan, vaise incrementando con m e con l , como amosa a Figura 3.





O modelo de Bohr, como xa dixemos, é axeitado para os átomos unieletrónicos, porque todos os orbitais de cada capa son **dexenerados** enerxeticamente, é dicir, dentro de cada capa todos os orbitais teñen exactamente a mesma enerxía (Figura 5).

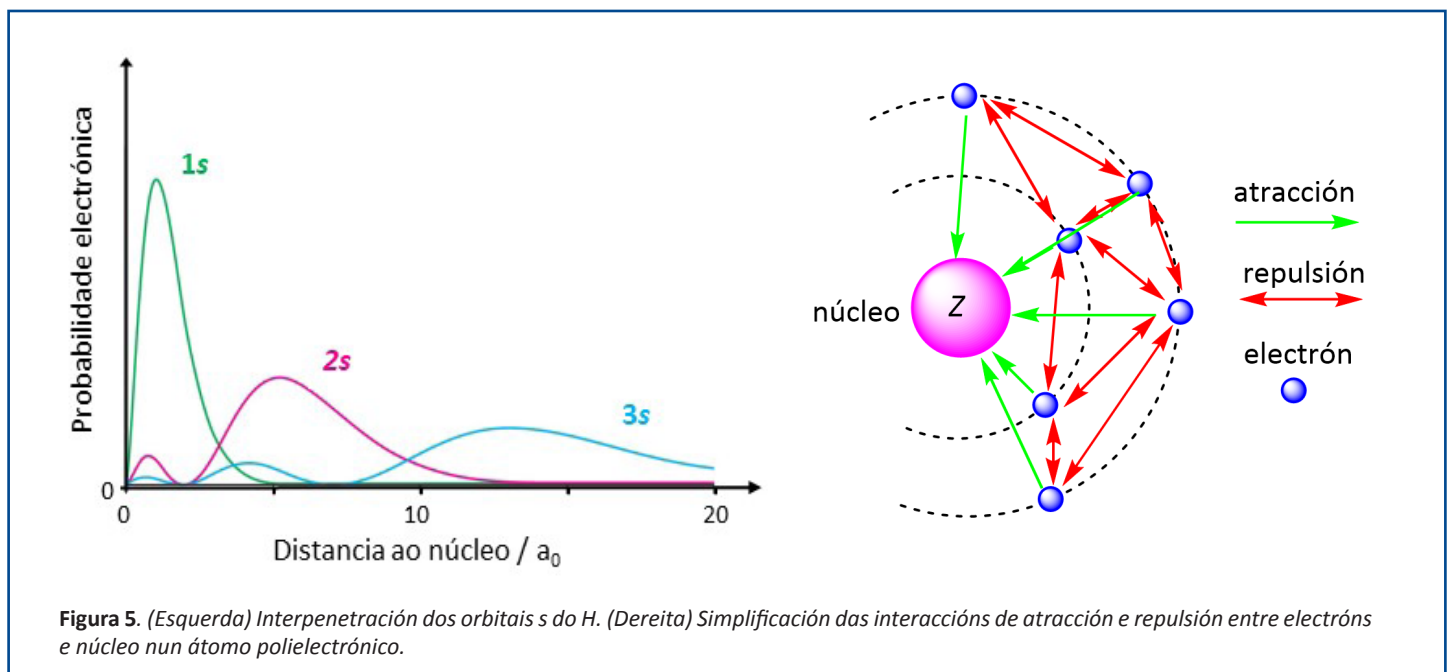
A situación enerxética deixa de ser tan sinxela cando no átomo hai máis dun electrón, pois, ademais da atracción que o electrón (cargado negativamente) sente cara ao núcleo con carga positiva, vese afectado polas repulsións cos demais electróns presentes no átomo, tanto se están na mesma capa, como en capas máis externas ou máis internas. Ademais, aqueles electróns localizados en orbitais máis próximos ao núcleo impiden que o núcleo exerza toda a súa forza atractiva sobre un certo electrón. Este efecto coñécese como **apantallamento**. Esta situación trata de explicarse na Figura 3. Ademais, hai que ter en conta que os orbitais máis externos teñen zonas de densidade electrónica interna. Esta interpenetración dos orbitais favorece este apantallamento (Figura 5).

A causa destas interaccións complexas, a atracción que realmente experimenta cada un dos electróns do átomo

cara ao núcleo coñécese como **carga nuclear efectiva**, Z_{ef} , pois a carga neta positiva que atrae ao electrón é menor, e dependerá da diferente situación dos electróns nas diferentes capas (relacionadas con n), e decrecendo nas subcapas (relacionadas con l), co incremento do l . Así, a carga nuclear efectiva (Z_{ef}) pode calcularse para cada electrón en particular, sendo: $Z_{ef} = Z - \sigma$, onde σ é a **constante de apantallamento**.

Esta constante de apantallamento pode calcularse de xeito aproximado, por exemplo, segundo as coñecidas como **reglas de Slater**, que asignan diferentes valores de apantallamento (con valores entre 0 e 1) aos diferentes electróns presentes no átomo, segundo a súa localización nos orbitais atómicos, respecto do electrón que interese puntualmente en cada caso.

Como resultado deste apantallamento existente nos átomos polieletrónicos, os niveis enerxéticos dos diferentes orbitais atómicos dentro da mesma capa, deixan de ser dexenerados, e sitúanse de acordo a un esquema semellante ao da Figura 4. Mentres que dentro das subcapas, os seus orbitais tipo manteñen a dexeneración na súa enerxía (Figura 4).



3. Construción das configuracións electrónicas

Os átomos, ao encheren e baleiraren os seus orbitais, adquiren a súa configuración electrónica, de xeito que se minimiza a súa enerxía. Para explicalo recorreuse ao coñecido como **principio de construción** ou **método Aufbau**. Este método foi inicialmente proposto tamén por Niels Bohr, que propuxo que os átomos da táboa periódica fosen construídos engadindo progresivamente os seus electróns: comezando polo átomo máis simple de todos, o de hidróxeno ($Z = 1$), cun só electrón, pasando por helio ($Z = 2$), litio ($Z = 3$),... ata chegar ao uranio, que naquel tempo (1913) era o átomo coñecido máis pesado, con 92 electróns.

Para esta construción, é preciso o coñecemento dos orbitais atómicos nos que progresivamente se localizan os correspondentes electróns, entendendo que os niveis de enerxía se enchen en orde de estabilidade decrecente, é dicir, de menor a maior enerxía. Tendo sempre en conta que cada orbital acolle como máximo 2 electróns, e con diferente spin (**principio de exclusión de Pauli**), representados por frechas verticais. Adicionalmente, para acadar a mínima enerxía, o seu estado fundamental, os electróns tenden a semiocupar orbitais dexenerados, con spins da mesma orientación (paralelos), antes que a encher por completo algún destes orbitais dexenerados (**principio de máxima multiplicidade de Hund**), ou a ter spins antiparalelos en orbitais dexenerados, que serían estados enerxéticos excitados.

A orde de enchedura destes orbitais é unha cuestión bastante complexa, relacionada con múltiples factores, e en gran medida, coa minimización da interrepulsión electrónica. Para lembrar a súa orde soe utilizarse o diagrama Aufbau, tamén coñecido como regra de Klechkowsky, de Madelung, de Janet, de Wiswesser's, da senda do tío Wiggly,... ou simplemente regra diagonal (Figura 6). É indicativa de que a orde de enchedura sucesiva dos orbitais atómicos vén a ser: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p...$

Para escribir as configuracións, especialmente dos átomos máis pesados, non é preciso describir esta longa lista de orbitais, xa que a química se ve determinada, tan só polos electróns situados nas subcapas máis externas, tamén chamados **electróns de valencia**. Por iso, as configuracións comezan a escribirse sempre a partir do gas nobre anterior, que foi completando todos os subniveis, dentro de cada nivel. Esta situación é moi estable enerxeticamente, que lles confire unha alta inercia química, é dicir unha moi baixa reactividade. Polo tanto, na escritura das configuracións estes electróns internos omítense, e son abreviados escribindo o gas nobre entre corchetes.

A orde indicada na Figura 6 pode parecer unha orde anómala, pero os cinco orbitais $3d$ resultan ser máis compactos ca un $4s$, polo que un electrón que entre nos orbitais $3d$ experimenta unha maior repulsión mutua neles. Isto pode levar a pensar que a ocupación do orbital $4s$ aliviaría algo esta repulsión. Así, o potasio ($Z = 19$) ou calcio ($Z = 20$) posúen 1 e 2 electróns, respectivamente nos orbitais $4s$, e non nos máis internos $3d$, que se comezan a encher a partir de escandio ($Z = 21$), ata sucesivamente completarse en cinc ($Z = 30$). De feito ao chegar ao nivel $4s$, a interpenetración dos orbitais con menor l nos orbitais $3d$ (Figura 7), leva a que o orbital $4s$ resulte un pouco máis estable ca os orbitais $3d$.

Esta situación vaise complicando aínda máis en capas superiores, cos orbitais de tipo f , sen esquecer que ao medrar n as diferenzas enerxéticas son cada vez menores. Xenericamente, os cruzamentos de niveis seguen o esquema indicado no diagrama da Figura 6. Porén as pequenas excepcións pronto comezan a aparecer. Así, se ben para Sc a configuración é do tipo $[\text{Ar}] 4s^2 3d^1$, os restantes orbitais $3d$ non se van sucesivamente enchendo con 1,2,3,... ata 10 electróns ata $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$ para o Zn. Xa que nin cromo nin cobre seguen un comportamento correlativo, pois presentan a subcapa $3d$ semichea e chea, respectivamente, cun único electrón no seu orbital $4s$

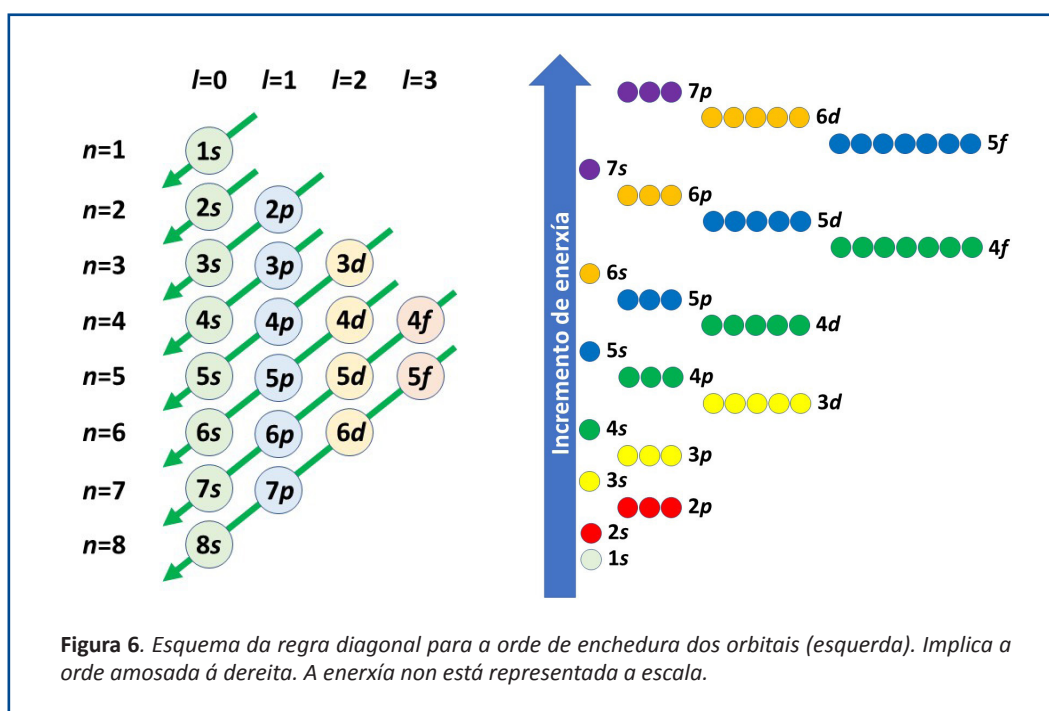
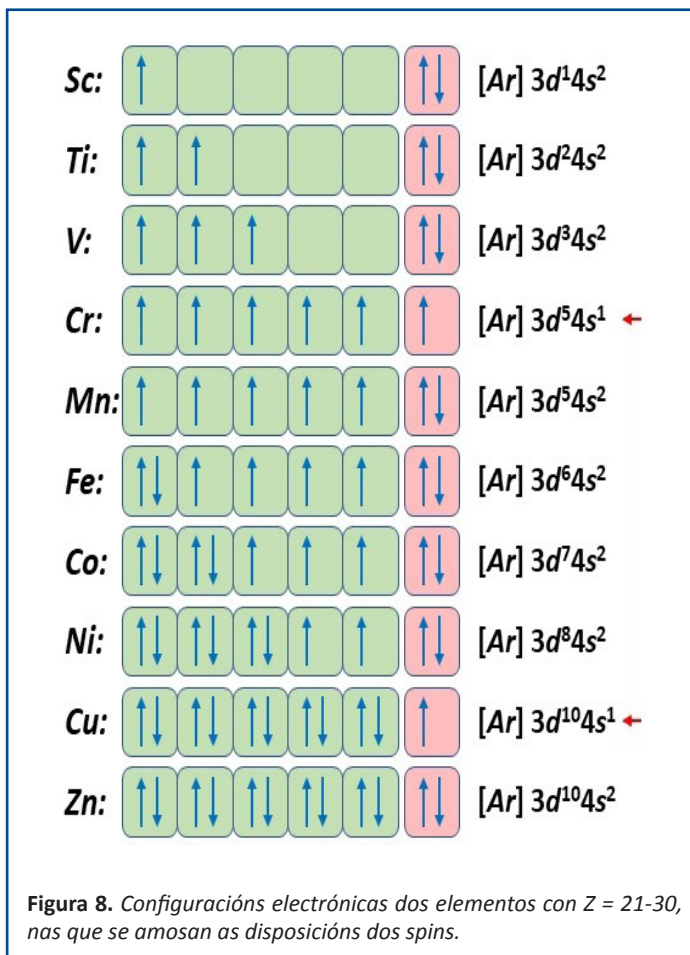
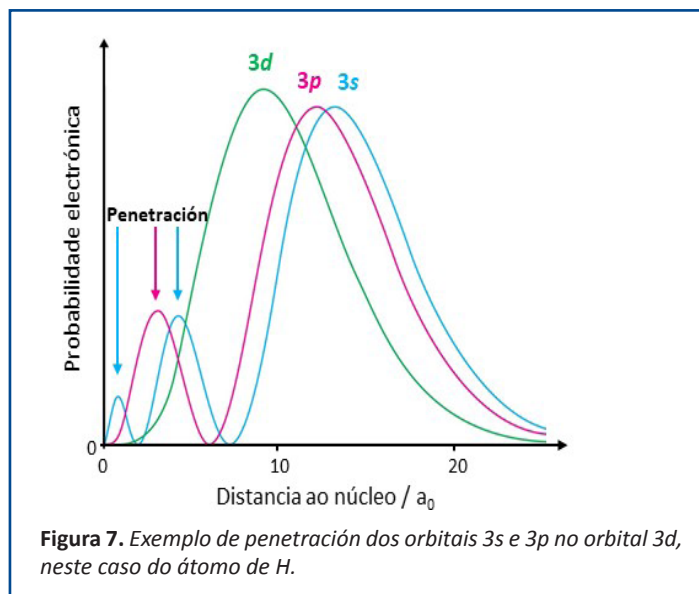


Figura 6. Esquema da regra diagonal para a orde de enchedura dos orbitais (esquerda). Implica a orde amosada á dereita. A enerxía non está representada a escala.

(Figura 8). O feito de ter unha subcapa chea, ou semichea, conduce sempre a unha certa estabilización enerxética.

Así, esta regra diagonal é unha axuda moi importante, pero non unha “verdade absoluta”, pois hai polo menos 19 elementos antes do uranio, que presentan diferentes anomalías. Na Figura 9 preséntase unha táboa periódica en formato expandido na que se amosan os electróns presentes en cada subnivel e se recollen tamén os elementos neutros con configuracións anómalas.



CONFIGURACIÓNS ELECTRÓNICAS FUNDAMENTAIS DOS ELEMENTOS NEUTROS																																
GRUPO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18														
Z	1																	2														
1s	H																	He														
Z	3	4												5	6	7	8	9	10													
[He]	Li	Be												B	C	N	O	F	Ne													
2s	1	2												2	2	2	2	2	2													
2p	-	-												1	2	3	4	5	6													
Z	11	12												13	14	15	16	17	18													
[Ne]	Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar													
3s	1	2												2	2	2	2	2	2													
3p	-	-												1	2	3	4	5	6													
Z	19	20																														
[Ar]	K	Ca																														
3d	-	-																														
4s	1	2																														
4p	-	-																														
Z	37	38																														
[Kr]	Rb	Sr																														
4d	-	-																														
5s	1	2																														
5p	-	-																														
Z	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
[Xe]	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
4f	-	-	-	1	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
5d	-	-	1	1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10	10	10	10	10	10	10
6s	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2	2	2	2	2	2	2
6p	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	2	3	4	5	6	
Z	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
[Rd]	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
5f	-	-	-	2	3	4	4	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14															
6d	-	-	1	2	1	1	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-															
7s	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2															
7p	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1															
	Bloque s			Bloque f													Bloque d										Bloque p					

Figura 9. Táboa periódica expandida que indica anomalías na configuración fundamental dos elementos en estado neutro.

Á vista desta táboa periódica, e sabendo algúns dos factores que levan a unha estabilización enerxética, a comprensión do comportamento redox faise moi patente en moitos dos casos. Así, resulta evidente a tendencia a completar as súas capas para os elementos dos grupos 15, 16 e 17, para acadar estados de oxidación (-III), (-II) e (-I), respectivamente, acadando así configuracións do gas nobre posterior a eles. A táboa tamén nos axuda a entender a importancia de anións como o óxido ou os haluros. Ademais, resulta evidente que os estados de oxidación máis comúns para os grupos 1 e 2 serán (I) e (II), respectivamente, e que dificilmente os poden exceder, pois como catións tamén adquiren a configuración de gas nobre, neste caso o anterior a eles.

Pero que ocorre no caso dos outros metais? Se as enerxías dos orbitais se inverten e hai anomalías enchedura, que ocorre e en que orde se extraen os electróns dos orbitais no seu caso?. Por fortuna, neste caso a resposta é máis simple, pero primeiro debemos afacernos a que a forma

máis adecuada de escribir as configuracións é ordenando os orbitais ocupados por orde de proximidade ao núcleo (Figuras 7, 9 e 10). Deste xeito resulta máis doado ver que o átomo se vai sempre desprendendo dos electróns de capas e subcapas máis externas. Ao igual que imos pelando unha cebola por capas, de fóra cara a dentro. Dúas son as razóns máis evidentes: primeiro máis cara a fóra, son os que primeiro poden verse afectados pola enerxías externas que os liberen; e segundo, senten unha menor carga nuclear efectiva que os de capas máis internas.

Esta orde pon en evidencia que a maioría do bloque *d* terá como estado de oxidación común (II), ao seren os dous electróns en orbitais *s*, os primeiros en seren extraídos. Isto é especialmente evidente para o cinc, o cadmio e o mercurio, que ao perderen eses dous electróns teñen a subcapa inferior completa ([Ar]3*d*¹⁰ para cinc), adquirindo unha estabilidade adicional, cunha configuración que se soe considerar como de pseudogás nobre.

Pola súa parte o cobre, a prata e o ouro teñen en común a súa facilidade para perderen o seu único electrón en orbitais *s*, e acadaren así o estado de oxidación (I).

Un último aspecto que debemos destacar: os catións dos metais, cando recuperan electróns e polo tanto, se reducen, van incorporando estes electróns aos seus orbitais en orde exactamente inversa á que foron arrincados. É dicir, os electróns van incorporándose aos catións en orbitais internos, e continúan enchendo cara aos máis externos. Esta orde demostrouse para os metais de transición[1], tal e como, por exemplo, ocorre para pasar de escandio(III) a escandio(0), e viceversa (Figura 11).

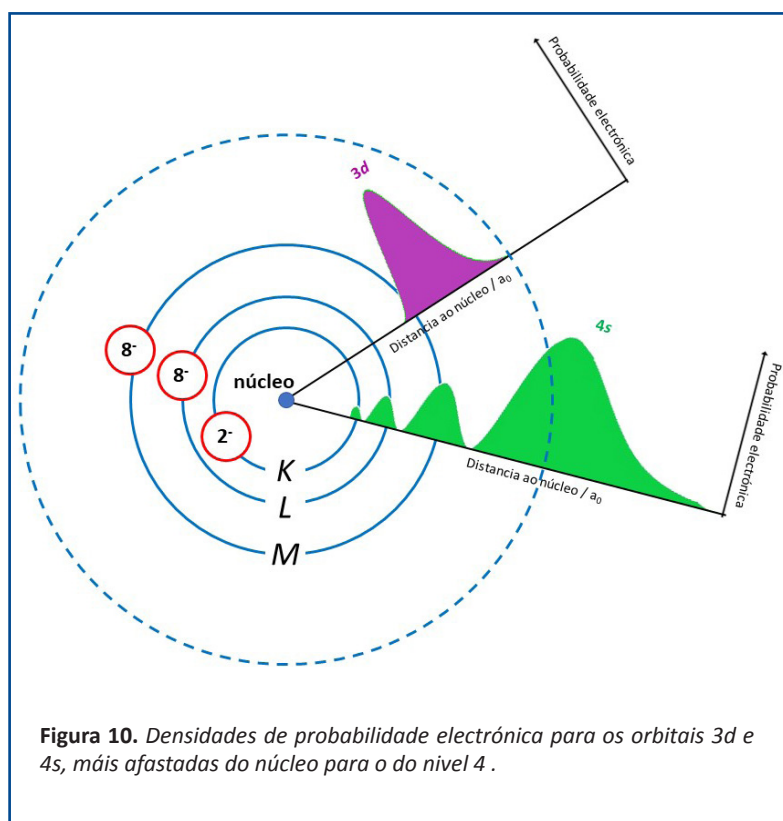


Figura 10. Densidades de probabilidade electrónica para os orbitais 3*d* e 4*s*, máis afastadas do núcleo para o do nivel 4.

Referencias

- [1] (a) D. W. Oxtoby, H. P. Gillis, A. Campion, *Principles of modern chemistry*, 2007; (b) E. R. Scerri, *A tale of seven elements*, 2013; (c) S.-G. Wang and W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 3404 (DOI: [10.1002/ange.200800827](https://doi.org/10.1002/ange.200800827))

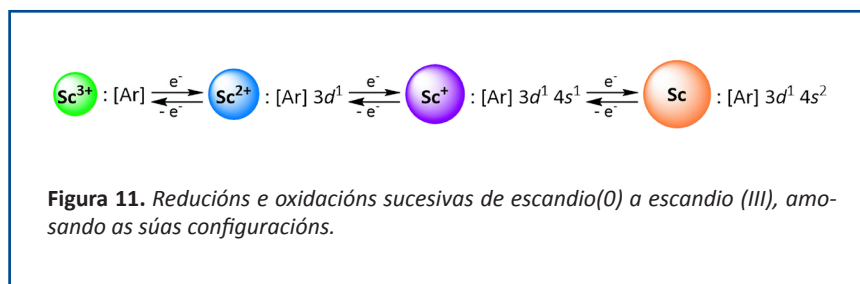


Figura 11. Reducións e oxidacións sucesivas de escandio(0) a escandio (III), amosando as súas configuracións.

