

La regla de Madelung-Klechkowskii: origen, empleo como instrumento didáctico y limitaciones

J. Quílez Pardo 

ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA



J. Quílez Pardo

GDH – RSEQ

Recibido: 19/12/2022

Aceptado: 07/05/2023

ORCID: 0000-0001-5428-4617

Resumen: Se realiza un análisis histórico inicial tanto del origen de la regla de Madelung-Klechkowskii como de su rápida incorporación como instrumento didáctico, lo que propició la propuesta de numerosas reglas nemotécnicas para facilitar su aprendizaje. Posteriormente, se analiza la incorrección con la que mecánicamente se suele aplicar esta regla, mediante un estudio particular de las configuraciones electrónicas de los elementos de la primera serie de transición. Finalmente, se ejemplifican sus limitaciones referidas a los elementos de transición y a sus iones.

Palabras clave: Configuración electrónica, sistema periódico, regla de Madelung, diagramas energéticos, reglas nemotécnicas

Abstract: It is carried out an initial historical analysis of the origin of the Madelung-Klechkowskii rule as well as of its rapid incorporation as a didactic instrument, which led to the proposal of numerous mnemonic rules to facilitate its learning. Subsequently, it is analysed the incorrect way with which this rule is usually mechanically applied, through a particular study of the electronic configurations of the elements of the first transition series. Finally, it is exemplified its limitations regarding the transition elements and their ions.

Keywords: Electronic configuration, periodic system, Madelung's rule, energetic diagrams, mnemonic rules.

Introducción

El conocimiento de la configuración electrónica de los elementos químicos es un tema fundamental en la enseñanza de la química, ya que resulta un requisito básico en la comprensión de: a) las propiedades periódicas que subyacen en el sistema periódico; b) los enlaces que forman los distintos elementos y, por tanto, de su reactividad química. Por ello, los criterios de distribución de electrones en los átomos normalmente se suelen introducir en los cursos de química preuniversitarios. Conviene, por tanto, desde la perspectiva del establecimiento del origen y del desarrollo de la ciencia,^[1] conocer cómo hemos llegado a saber lo que sabemos de la estructura electrónica de los átomos.

El objetivo de este trabajo es el de continuar la reconstrucción histórica de los primeros modelos de configuración electrónica realizados a principios del siglo pasado.^[2] Particularmente, se analizará críticamente la denominada regla de Madelung como principio de construcción electrónica, lo que nos permitirá conocer las propuestas didácticas que se han realizado para su enseñanza, así como sus limitaciones.

La regla de Madelung-Klechkowskii

A principios del siglo xx Thomson realizó el primer intento de explicación del sistema periódico en términos del establecimiento de las configuraciones electrónicas de los distintos

elementos químicos.^[3] Un avance importante se produjo con este propósito entre los años 1919 y 1924. Los trabajos de Langmuir,^[4] Bury,^[5] Bohr^[6] y Main Smith^[7] fueron progresando en el desarrollo de un patrón para la distribución de los distintos electrones de un átomo en capas sucesivas. Los trabajos pioneros de Stoner^[8] y de Pauli^[9] en la caracterización de cada uno de los electrones de un átomo mediante valores propios de cada uno de los cuatro números cuánticos, así como la posterior sustitución del concepto de órbita electrónica por el de orbital atómico, realizada por la mecánica cuántica, permitieron establecer una serie de reglas en la determinación de la estructura electrónica de los distintos elementos químicos.

A partir del trabajo seminal de Bohr,^[10] la teoría cuántica posibilitó explicar los espectros atómicos mediante las transiciones electrónicas producidas entre los correspondientes orbitales atómicos. Las configuraciones electrónicas de los distintos elementos químicos se determinaron mediante análisis espectral. Este conocimiento empírico se trató de justificar con la ayuda de conceptos teóricos. El principio de construcción electrónica establecido inicialmente por Bohr^[11] (en la que se señalaba que la adición sucesiva de electrones no modificaba los números cuánticos de los ya presentes), se mantuvo como idea básica a la hora de distribuir los electrones de un átomo en cada uno de los orbitales atómicos.

Este principio *Aufbau* (término alemán que significa construcción) en el que los electrones se distribuyen en

orbitales atómicos por orden creciente de energía, junto con la regla de Hund y el principio de exclusión de Pauli, determinan el conjunto de requisitos que se deben seguir para escribir la configuración electrónica que corresponda en cada caso.

Como criterio sencillo en el conocimiento del primer requisito mencionado, se formuló la regla empírica $(n + \ell, n)$. Este patrón electrónico posee una autoría múltiple. Fue publicado en 1936 por Madelung (figura 1),^[12] aunque señaló que lo había descubierto diez años antes.^[13] Por su parte, Janet^[14] y Karapetoff^[15] también encontraron la misma regla, que se puede enunciar en dos apartados:

- a) en un átomo neutro, los distintos electrones se distribuyen sucesivamente en orbitales considerando los valores de los números cuánticos n y ℓ , según el orden creciente de la suma $(n + \ell)$;
- b) para los electrones con idéntico valor de $(n + \ell)$, el orden de llenado de orbitales es el que corresponde al valor creciente de n .

Z	I					II					IV					III					I					II					IV					III				
	n	ℓ	m	s	$2\ell+1$	n	ℓ	m	s	$2\ell+1$	n	ℓ	m	s	$2\ell+1$	n	ℓ	m	s	$2\ell+1$	n	ℓ	m	s	$2\ell+1$	n	ℓ	m	s	$2\ell+1$	n	ℓ	m	s	$2\ell+1$					
1	H	1	0	0	+1/2	0	2	1S	52	Te	6	5	1	+1	-1/2	1	3	3P																						
2	He	1	0	0	-1/2	0	1	1S	53	J	6	5	1	0	-1/2	1	2	2P																						
3	Li	2	0	0	+1/2	0	2	2S	54	X	6	5	1	-1	-1/2	0	1	1S																						
4	Be	2	0	0	-1/2	0	1	1S	55	Cs	6	6	0	0	+1/2	0	2	2S																						
5	B	2	1	+1	+1/2	1	2	2P	56	Ba	6	6	0	0	-1/2	0	1	1S																						
6	C	2	1	0	+1/2	1	1	1P	57	La	7	4	3	+3	+1/2	3	2	2F																						
7	N	2	1	-1	+1/2	1	0	0P	58	Ce	7	4	3	+2	+1/2	5	3	3H																						
8	O	2	1	+1	-1/2	1	3	3P	59	Pr	7	4	3	+1	+1/2	6	4	4I																						
9	F	2	1	0	-1/2	1	2	2P	60	Nd	7	4	3	0	+1/2	6	5	5I																						
10	Ne	2	1	-1	-1/2	1	1	1P	61	Il	7	4	3	-1	+1/2	5	6	6H																						
11	Na	3	0	0	+1/2	0	2	2S	62	Sm	7	4	3	-2	+1/2	3	7	7F																						
12	Mg	3	0	0	-1/2	0	1	1S	63	Eu	7	4	3	-3	+1/2	0	8	8S																						
13	Al	3	1	+1	+1/2	1	2	2P	64	Gd	7	4	3	+3	-1/2	3	7	7F																						
14	Si	3	1	0	+1/2	1	3	3P	65	Tb	7	4	3	+2	-1/2	5	6	6H																						
15	P	3	1	-1	+1/2	1	0	0P	66	Dy	7	4	3	+1	-1/2	6	5	5I																						
16	S	3	1	+1	-1/2	1	3	3P	67	Ho	7	4	3	0	-1/2	6	4	4I																						
17	Cl	3	1	0	-1/2	1	2	2P	68	Er	7	4	3	-1	-1/2	5	3	3H																						
18	A	3	1	-1	-1/2	1	1	1P	69	Tu	7	4	3	-2	-1/2	3	2	2F																						
19	K	4	0	0	+1/2	0	2	2S	70	Yb	7	4	3	-3	-1/2	0	1	1S																						
20	Ca	4	0	0	-1/2	0	1	1S	71	Cp	7	5	2	+2	+1/2	2	2	2D																						
21	Sc	4	1	+1	+1/2	1	2	2P	72	Hf	7	5	2	+1	+1/2	3	3	3F																						
22	Ti	4	1	0	+1/2	1	3	3P	73	Ta	7	5	2	0	+1/2	3	4	4F																						
23	V	4	1	-1	+1/2	1	0	0P	74	W	7	5	2	-1	+1/2	2	5	5D																						
24	Cr	5	0	0	+1/2	0	2	2S	75	Re	7	5	2	-2	+1/2	0	6	6S																						
25	Mn	5	0	0	-1/2	0	1	1S	76	Os	7	5	2	+2	-1/2	2	5	5D																						
26	Fe	5	0	+1	-1/2	0	6	6S	77	Ir	7	5	2	+1	-1/2	3	4	4F																						
27	Co	5	0	0	-1/2	0	5	5D	78	Pt	7	5	2	0	-1/2	3	3	3F																						
28	Ni	5	0	+1	-1/2	0	4	4F	79	Au	7	5	2	-1	-1/2	2	2	2D																						
29	Cu	5	0	0	-1/2	0	3	3P	80	Hg	7	5	2	-2	-1/2	0	1	1S																						
30	Zn	5	0	-1	-1/2	0	2	2D	81	Tl	7	6	1	+1	+1/2	1	2	2P																						
31	Ga	5	1	+1	+1/2	1	2	2P	82	Pb	7	6	1	0	+1/2	1	3	3P																						
32	Ge	5	1	0	+1/2	1	3	3P	83	Bi	7	6	1	-1	+1/2	0	4	4S																						
33	As	5	1	-1	+1/2	1	0	0P	84	Po	7	6	1	+1	-1/2	1	3	3P																						
34	Se	5	1	+1	-1/2	1	3	3P	85	---	7	6	1	0	-1/2	1	2	2P																						
35	Br	5	1	0	-1/2	1	2	2P	86	Em	7	6	1	-1	-1/2	0	1	1S																						
36	Kr	5	1	-1	-1/2	1	1	1P	87	---	7	7	0	0	+1/2	0	2	2S																						
37	Rb	5	0	0	+1/2	0	2	2S	88	Ra	7	7	0	0	-1/2	0	1	1S																						
38	Sr	5	0	0	-1/2	0	1	1S	89	Ac	8	5	3	+3	+1/2	3	2	2F																						
39	Y	6	4	+2	+1/2	2	2	2D	90	Th	8	5	3	+2	+1/2	5	3	3H																						
40	Zr	6	4	+1	+1/2	2	3	3F	91	Pa	8	5	3	+1	+1/2	6	4	4I																						
41	Nb	6	4	0	+1/2	2	4	4F	92	U	8	5	3	0	+1/2	6	5	5I																						
42	Mo	6	4	-1	+1/2	2	5	5D	93	---	8	5	3	-1	+1/2	5	6	6H																						
43	Ma	6	4	-2	+1/2	2	0	0P	94	---	8	5	3	-2	+1/2	3	7	7F																						
44	Ru	6	4	+2	-1/2	2	5	5D	95	---	8	5	3	-3	+1/2	0	8	8S																						
45	Rh	6	4	+1	-1/2	2	4	4F	96	---	8	5	3	+3	-1/2	3	7	7F																						
46	Pd	6	4	0	-1/2	2	3	3F	97	---	8	5	3	+2	-1/2	5	6	6H																						
47	Ag	6	4	-1	-1/2	2	2	2D	98	---	8	5	3	+1	-1/2	6	5	5I																						
48	Cd	6	4	-2	-1/2	2	1	1P	99	---	8	5	3	0	-1/2	6	4	4I																						
49	In	6	5	+1	+1/2	1	2	2P	100	---	8	5	3	-1	-1/2	5	3	3H																						
50	Sn	6	5	0	+1/2	1	3	3P	101	---	8	5	3	-2	+1/2	3	2	2F																						
51	Sb	6	5	-1	-1/2	1	0	0P	102	---	8	5	3	-3	-1/2	0	1	1S																						
									103	---	8	6	2	+2	+1/2	2	2	2D																						

Figura 1. Ordenación de Madelung^[12] de los elementos químicos en la que la secuencia de número atómico creciente responde a la regla $(n + \ell)$.

Esta regla se reformuló posteriormente por varios autores.^[16-18] Dado que Klechkowski^[19] propuso una primera justificación de esta pauta, también se conoce como la regla de Madelung-Klechkowski (M-K).^[20] Según señalan varios autores,^[21-25] este patrón de relleno orbital no ha encontrado todavía una base teórica que esté fundamentada en los principios básicos de la mecánica cuántica.

Gráficos energéticos de orbitales atómicos y diagramas nemotécnicos

Para establecer el orden de llenado electrónico de los orbitales atómicos en la determinación de la configuración electrónica de un elemento particular, se han establecido diferentes gráficos energéticos y diagramas secuenciales.

Pauling incorporó un gráfico energético general de los distintos orbitales en su influyente libro *The Nature of Chemical Bond* (Figura 2),^[26] que rápidamente se incorporó tanto en libros que Química^[27-29] como en otros trabajos de enseñanza sobre la determinación de estructuras electrónicas,^[30] para lo que algunos autores han empleado analogías relacionadas con el orden de ocupación de un edificio particular.^[31] En este sentido, el propio Pauling reprodujo su diagrama inicial en su libro *College Chemistry*,^[32] en donde asignó de forma general la estructura electrónica que correspondía a cada elemento químico particular (Figura 3).

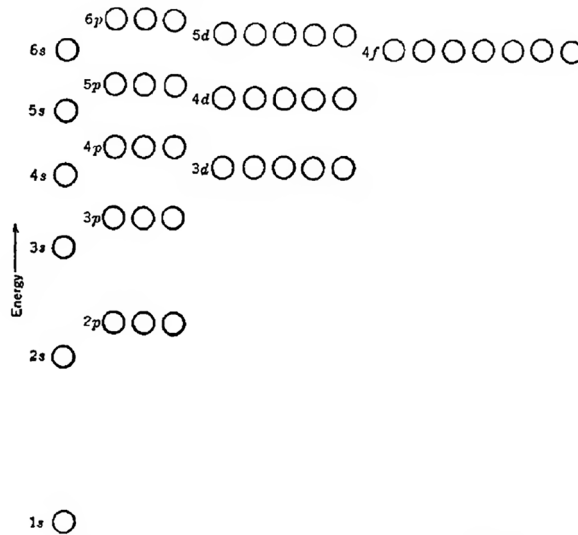


Figura 2. Secuencia energética (aproximada) de los distintos orbitales atómicos, según Pauling.^[26]

Desde hace más de 80 años, diferentes reglas nemotécnicas en forma de diagramas, se han propuesto para facilitar a los estudiantes el orden de ocupación de los diferentes orbitales atómicos. El primer diagrama secuencial de este tipo fue realizado por Sommerfeld en el año 1926 (figura 4).^[33]

Entre las reglas nemotécnicas que más éxito han tenido se encuentra la propuesta por Yi,^[34] que fue rediseñada

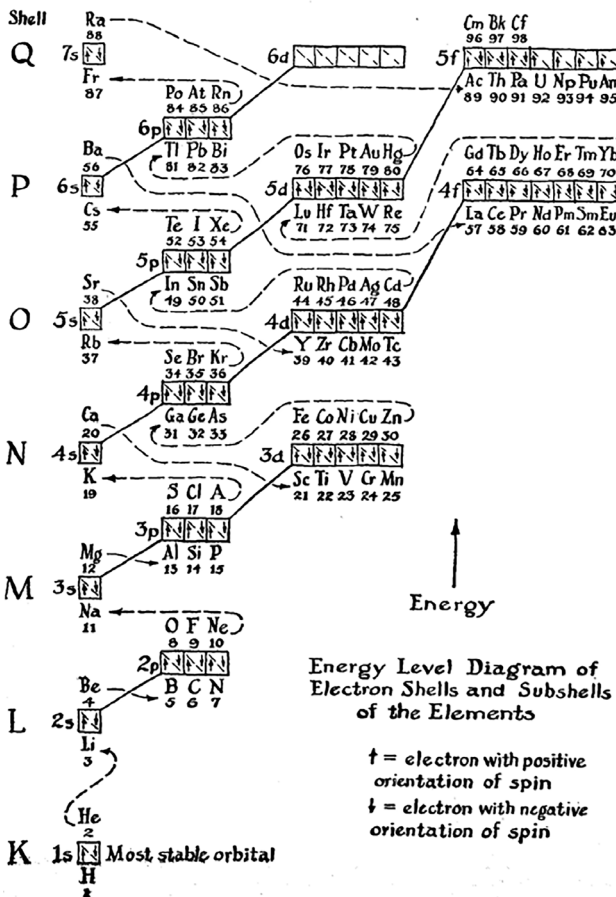


Figura 3. Configuraciones electrónicas de los elementos químicos obtenidas a partir del orden energético de los distintos orbitales, según Pauling.^[32]

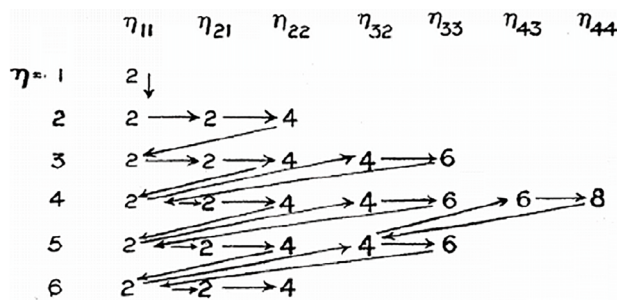


Figura 4. Secuencia de relleno electrónico realizada por Sommerfeld (1926).^[33] El valor del número cuántico n hace referencia al nivel energético, que corresponde a una determinada capa (ejemplos, $n = 1$ (K) con capacidad de 2 electrones; $n = 2$ (L): 8 electrones; $n = 3$ (M): 18 electrones). Los distintos tipos de orbitales se designan en función de tres números cuánticos, n, k, j : $n_{k,j}$ (a diferencia de Bohr que sólo utilizaba dos números cuánticos: n_l).^[2] Obsérvese que en la capa M, después del argón, se rellenan los dos primeros electrones de la siguiente capa ($n = 4$; N), que corresponden al potasio y al calcio, para luego completarse la capa M con los diez elementos de transición.

posteriormente por Moeller (Figura 5).^[29] Sobre esta base, diferentes diagramas se han ido publicando para facilitar al alumnado el recuerdo del orden general de relleno de orbitales.^[35]

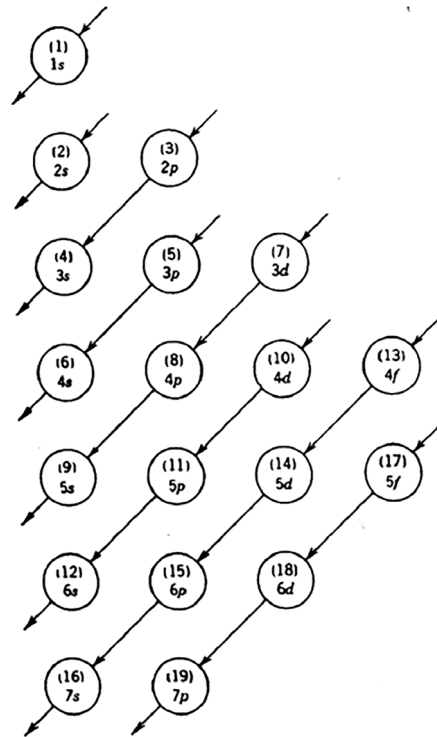


Figura 5. Diagrama de Moeller^[29] como regla nemotécnica para el establecimiento de configuraciones electrónicas.

Limitaciones de la regla de Madelung-Klechkowskii (M-K)

La regla de M-K es una primera aproximación para conocer la configuración electrónica de un elemento químico. Para los primeros 20 elementos químicos proporciona correctamente la distribución electrónica que corresponde para cada uno de estos elementos, obtenida mediante análisis espectral.

Hasta el calcio, también se cumple que en la formación de los correspondientes cationes se pierden siempre los últimos electrones adicionados, según el principio de construcción (*Aufbau*) de la regla M-K. Esta circunstancia también se corresponde con el hecho de que en todos los casos la configuración de un ion monovalente de un elemento es idéntica a la del átomo neutro del elemento que posee un protón menos. Por ejemplo, la configuración electrónica del ion Be^+ es la misma que la del Li: $[\text{He}] 2s^1$. Es decir, la regla M-K funciona bien en la determinación de las configuraciones electrónicas de estos átomos neutros como de sus iones.

Por el contrario, en el caso de los elementos de la primera serie de transición, su aplicación estricta genera varios problemas, a diferencia de lo que ocurre en los primeros veinte elementos químicos. En primer lugar, según los diagramas y las reglas referenciadas previamente como procedimientos didácticos, para estos elementos de transición los últimos electrones adicionados serían siempre del subnivel 3d, por lo que deberían ser los primeros que se pierden en la formación del correspondiente catión. Sin embargo, no se cumple el comportamiento esperado según este razonamiento.

Por ejemplo, la configuración electrónica del hierro es Fe: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$ y la del hierro (II) es Fe^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^6$, lo que supone la pérdida de los dos electrones 4s, que se habrían adicionado al átomo de hierro antes que los correspondientes del subnivel 3d. Además, la configuración electrónica de un catión monovalente de un elemento de transición normalmente no coincide con la del átomo neutro del elemento que le precede en la Tabla Periódica. Por ejemplo, las configuraciones electrónicas del Sc⁺ y del calcio son diferentes Sc⁺: $[\text{Ar}] 3d^1 4s^1$ y Ca: $[\text{Ar}] 4s^2$.

En la discusión que sigue nos centraremos en el análisis pormenorizado de estos aspectos particulares, revisando y ampliando algunos estudios iniciales.^[36] Cada uno de los apartados que siguen trata uno de los aspectos problemáticos señalados.

Energía relativa de los orbitales 3d y 4s

Un primer aspecto problemático de la regla M-K hace referencia a la energía relativa de los distintos tipos de orbital. En la discusión que sigue nos centraremos en el caso particular de los orbitales 3d y 4s, que se ha discutido ampliamente por varios autores.^[37-50]

La figura 6 muestra la variación de energía de los distintos tipos de orbitales atómicos (hasta 4p). La energía del orbital 4s va disminuyendo con el número atómico, de forma que llega a tener un valor inferior que los orbitales 3d en el potasio ($Z = 19$) y en el calcio ($Z = 20$), lo que explica sus configuraciones electrónicas con electrones de valencia en el orbital 4s, K: $[\text{Ar}] 4s^1$ y Ca: $[\text{Ar}] 4s^2$. Pero en el elemento $Z = 21$ (Sc) se produce una inversión en este orden energético, lo que se aprecia con mayor detalle en la figura 7. Para estos tres elementos químicos (K, Ca y Sc), la secuencia energética de los distintos orbitales atómicos es la siguiente:^[48]

K: $3p \ll 4s < 4p \ll 3d < \dots$
 Ca: $3p \ll 4s < 3d < 4p \ll \dots$
 Sc: $3p \ll 3d < 4s \ll 4p \ll \dots$

Esta circunstancia cuestiona el orden energético general que se suele proporcionar en muchos libros de texto: $np < (n+1)s < nd < (n+1)p$.^[50]

A pesar de que los orbitales 3d poseen a partir del escandio una energía inferior a la del orbital 4s, la regla M-K proporciona correctamente la configuración electrónica de los elementos de transición (salvo en el cromo y el cobre), aunque mediante una base incorrecta. Por ello, para evitar esta incorrección, la configuración electrónica de un elemento de transición debería expresarse escribiendo primero los electrones 3d y posteriormente los electrones 4s.^[51] Por ejemplo, la del escandio se debería escribir: $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ y no $[\text{Ar}] 4s^2 3d^1$.

Según acabamos de indicar, en los elementos de la primera serie de transición, los electrones empiezan a ocupar antes los orbitales 3d que los 4s. A partir de esta afirmación surge una primera pregunta: ¿por qué la configuración electrónica del escandio es: $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ y no $[\text{Ar}] 3d^3$?^[41,51-53] Una cues-

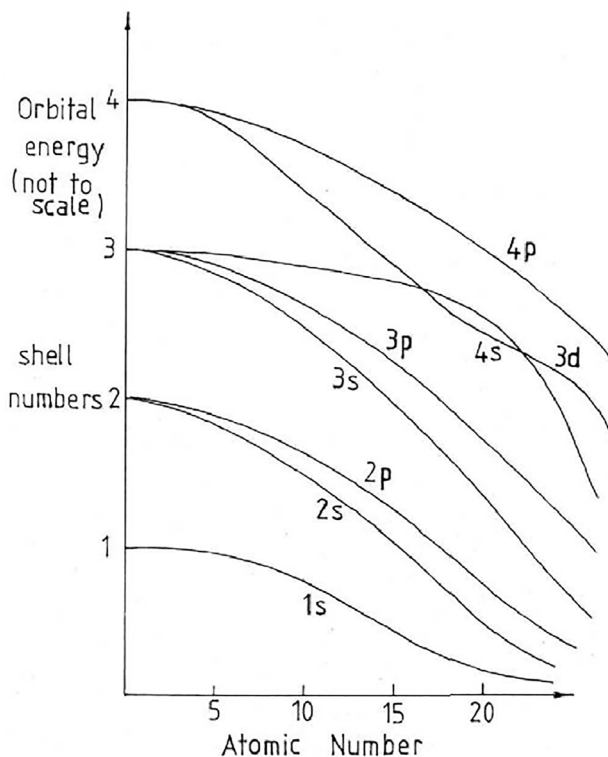


Figura 6. Variación relativa de las energías de los orbitales con el número atómico.^[38]

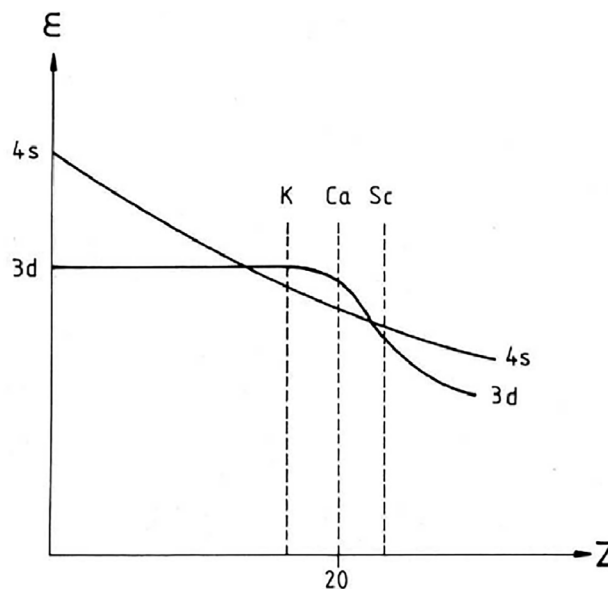


Figura 7. Detalle de la variación de la energía, en función del número atómico, de los orbitales 4s y 3d. En el potasio y el calcio, el orbital 4s posee menor energía que los 3d. A partir de $Z = 21$ (Sc) los orbitales 3d poseen menor energía que el 4s.^[41]

tion semejante se puede formular para el resto de elementos de transición, ya que tienen uno o dos electrones 4s, pero con orbitales 3d disponibles de menor energía. La respuesta completa a esta pregunta posee una cierta complejidad por todos

los factores adicionales que se deben considerar^[40,41,47,48,50] que excede el ámbito y el propósito de este estudio. De una forma cualitativa sencilla se debe considerar el aumento de carga nuclear que se produce según nos vamos moviendo hacia la derecha en la Tabla Periódica, lo que implica una variación de las interacciones de los electrones con el núcleo y de los electrones entre ellos, lo que finalmente determina una configuración electrónica estable. En primera aproximación, podemos decir que el factor de repulsión electrónica explica que existan electrones 4s. Esta configuración es más estable, ya que existe una menor interacción entre los electrones en esta distribución electrónica, comparada con la que implica únicamente electrones 3d, ya que estos orbitales son más compactos que los 4s, por lo que la repulsión electrónica entre electrones 3d es mayor que entre electrones 4s.

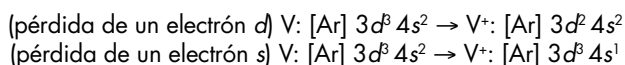
Cationes de elementos de transición

Según se ha indicado en el apartado anterior, en los elementos de la primera serie de transición, los electrones empiezan a ocupar antes los orbitales 3d que los 4s. Pero, en muchos libros de texto se señala lo contrario. Además, se indica que cuando el átomo se ioniza, los electrones que primero se pierden son los 4s. A pesar de que ambas afirmaciones entran en contradicción, normalmente no se profundiza mediante un estudio que resuelva esta incoherencia.^[39,47]

A partir de las figuras 6 y 7 se podría afirmar de forma simple que dado que los electrones 3d poseen un contenido energético menor que los de un orbital 4s en un elemento de transición, estos electrones serán los que se pierdan primero cuando se ionice un átomo neutro. De nuevo, la situación es más compleja que lo que supone considerar únicamente la interpretación de esas dos figuras.^[45]

De forma general, se puede argumentar que en un elemento de transición la eliminación de un electrón con formación de un ion monovalente supone el aumento de la carga nuclear efectiva. Este incremento tiene como resultado una estabilización electrónica, que predomina sobre el efecto antagónico que implica una mayor repulsión electrónica de los electrones de valencia. Como consecuencia, habitualmente la nueva situación ya no propicia seguir manteniendo los electrones en el orbital 4s.^[40,41,54] En el caso de un átomo M de configuración $3d^m 4s^2$, para su ion M^+ normalmente se produce un cambio en términos de estabilidad electrónica, de forma que en la nueva situación se suele cumplir la siguiente relación energética: $3d^m 4s^1 < 3d^{m-1} 4s^2$; en general: $(n-1)d^m 4s^1 < (n-1)d^{m-1} ns^2$.^[55] Por tanto, la configuración típica de un ion de transición monovalente suele ser para estos elementos: $3d^m 4s^1$ (en general, $(n-1)d^m ns^1$) y la de un catión divalente: $3d^m$; en general, $(n-1)d^m$.

Sin embargo, existen excepciones a este planteamiento general. Tomemos como ejemplo el caso del vanadio, para el que podemos formular dos posibles mecanismos de formación del ion V^+ :



Ninguna de estas dos configuraciones del ion V^+ se corresponde con la del estado fundamental de este ion: $[Ar] 3d^4$. Otros ejemplos de esta serie de transición que corresponden a una 'doble ordenación' electrónica^[45] son las de los iones Co^+ : $[Ar] 3d^8$ y Ni^+ : $[Ar] 3d^9$.^[55]

Por último, veremos que la regla *Aufbau* M-K no se cumple para los iones de los elementos de transición^[47] y que, por tanto, especies químicas isoelectrónicas no poseen la misma configuración electrónica. En la Tabla I se exponen las configuraciones electrónicas del Sc, Ti y V, así como las de los correspondientes iones, partiendo siempre de la correspondiente del argón. Si se estudia la Tabla I en vertical, se comprueba que en cada una de las columnas no se cumple el principio de construcción $(n + \ell, n)$ para los cationes de los elementos de transición.^[45,56] En concreto, el orden de llenado de orbitales desde el ion con 18 electrones hasta el átomo neutro es el siguiente para cada elemento: a) Sc: $+d+s+s$; b) Ti: $+d+d+s+s$; V: $+d+d+d+(2s-d)$.

Además, si la tabla I se lee en horizontal (filas), se ponen de manifiesto las diferentes configuraciones electrónicas que presentan distintas especies químicas isoelectrónicas (por ejemplo, para 21 electrones). Finalmente, se puede comprobar que no se obtienen los resultados correctos si se intenta aplicar la regla de M-K para establecer la configuración de iones de la misma carga de elementos de transición sucesivos (Sc^+ : $[Ar] 3d^1 4s^1$, Ti^+ : $[Ar] 3d^2 4s^1$ y V^+ : $[Ar] 3d^4$). En general, no se puede establecer la configuración electrónica de un ion de un elemento de transición, empleando la regla de M-K, una vez conocida la configuración electrónica de una especie química que posea un electrón menos.

Tabla I. Configuraciones electrónicas del Sc, Ti y V, así como de sus respectivos cationes.

Número de electrones	Configuraciones electrónicas		
	Sc	Ti	V
18	$Sc^{3+}: [Ar]$	$Ti^{4+}: [Ar]$	$V^{5+}: [Ar]$
19	$Sc^{2+}: [Ar] 3d^1$	$Ti^{3+}: [Ar] 3d^1$	$V^{4+}: [Ar] 3d^1$
20	$Sc^+: [Ar] 3d^1 4s^1$	$Ti^{2+}: [Ar] 3d^2$	$V^{3+}: [Ar] 3d^2$
21	$Sc: [Ar] 3d^1 4s^2$	$Ti^+: [Ar] 3d^2 4s^1$	$V^{2+}: [Ar] 3d^3$
22		$Ti: [Ar] 3d^2 4s^2$	$V^+: [Ar] 3d^4$
23			$V: [Ar] 3d^3 4s^2$

Predicciones incorrectas en elementos de transición

Existen 19 elementos de transición que presentan configuraciones electrónicas anómalas con respecto a la regla M-K (Tabla II).^[55,56] Si bien en algunos grupos, como el 4, todos los elementos poseen el mismo patrón en su configuración electrónica, existen otros en los que uno o más elementos no poseen la misma distribución de los electrones de valencia. Un caso singular es el del grupo 10, en el que ninguno de los tres primeros elementos comparte el mismo patrón de estructura electrónica (Ni: $[Ar] 3d^8 4s^2$; Pd: $[Kr] 4d^{10} 4s^0$; Pt: $[Xe] 4f^{14} 3d^9 4s^1$).

Si continuamos particularizando nuestro estudio para los elementos químicos de la primera serie de transición, la regla M-K predice para el cromo la siguiente configuración electrónica, Cr: [Ar] $3d^4 4s^2$, en lugar de la que se observa experimentalmente, Cr: [Ar] $3d^5 4s^1$. En algunos libros de texto^[57] se explica esta anomalía señalando que en estos casos los subniveles d semillenos son más estables. En realidad, esta aseveración no es una explicación sino simplemente una descripción evidente, ya que no existe ningún principio físico en el que apoyar teóricamente esa afirmación.^[39] Además, si nos centramos en el grupo 6, sólo el molibdeno también presenta la misma anomalía (Mo: [Kr] $3d^5 4s^1$), ya que el wolframio y el seaborgio poseen configuraciones que cumplen la regla M-K. Se trataría, por tanto, de sendas excepciones de la anomalía explicada con el argumento de la estabilidad que confiere un subnivel d semilleno. Otros elementos (niobio, rutenio y rodio) también presentan un único electrón en el orbital s , pero ello no significa que posean orbitales d semillenos.

Los múltiples aspectos teóricos que se deben considerar en la determinación de la configuración electrónica de los distintos elementos suponen una enorme complejidad.^[23] Por ello, el intento de explicación del estado electrónico de mínima energía del cromo,^[39] así como del resto de anomalías de los elementos de transición, lleva asociada una elevada sofisticación, que no resulta apropiada para un curso de química general.^[45]

Tabla II. Elementos químicos para los que la regla M-K no proporciona la estructura electrónica observada experimentalmente.^[55]

Electron configurations of selected elements

Atom	Ground state configuration	
	Predicted	Found
Cr	[Ar] $4s^2 3d^4$	[Ar] $4s^1 3d^5$
Cu	[Ar] $4s^2 3d^9$	[Ar] $4s^1 3d^{10}$
Nb	[Kr] $5s^2 4d^3$	[Kr] $5s^1 4d^4$
Mo	[Kr] $5s^2 4d^4$	[Kr] $5s^1 4d^5$
Ru	[Kr] $5s^2 4d^6$	[Kr] $5s^1 4d^7$
Rh	[Kr] $5s^2 4d^7$	[Kr] $5s^1 4d^8$
Pd	[Kr] $5s^2 4d^8$	[Kr] $4d^{10}$
Ag	[Kr] $5s^2 4d^9$	[Kr] $5s^1 4d^{10}$
La	[Xe] $6s^2 4f^1$	[Xe] $6s^2 5d^1$
Ce	[Xe] $6s^2 4f^2$	[Xe] $6s^2 4f^1 5d^1$
Gd	[Xe] $6s^2 4f^8$	[Xe] $6s^2 4f^7 5d^1$
Pt	[Xe] $6s^2 5d^8$	[Xe] $6s^1 5d^9$
Au	[Xe] $6s^2 5d^9$	[Xe] $6s^1 5d^{10}$
Ac	[Rn] $7s^2 5f^1$	[Rn] $7s^2 6d^1$
Th	[Rn] $7s^2 5f^2$	[Rn] $7s^2 6d^2$
Pa	[Rn] $7s^2 5f^3$	[Rn] $7s^2 5f^2 6d^1$
U	[Rn] $7s^2 5f^4$	[Rn] $7s^2 5f^3 6d^1$
Np	[Rn] $7s^2 5f^5$	[Rn] $7s^2 5f^4 6d^1$
Cm	[Rn] $7s^2 5f^8$	[Rn] $7s^2 5f^7 6d^1$

Conclusiones

La regla empírica M-K se formuló en los primeros años de los años treinta del siglo pasado, incorporándose con cierta rapidez a los libros de enseñanza de la química con la ayuda de numerosas propuestas nemotécnicas para favorecer su aprendizaje. Sin embargo, esta regla no ha podido deducirse

teóricamente a partir de los principios básicos de la mecánica cuántica.

En la determinación de la configuración electrónica de un átomo, la regla M-K establece el siguiente orden de llenado de orbitales atómicos:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$$

Este orden es correcto para la determinación de la configuración electrónica de los átomos neutros de los primeros 20 elementos químicos. A partir del escandio empiezan a producirse las primeras incorrecciones y anomalías. A pesar de que se obtienen configuraciones electrónicas de los elementos de transición que formalmente son correctas, se asume incorrectamente que el orbital $4s$ posee menor energía que los $3d$, por lo que según esta regla los electrones llenan antes ese orbital que los $3d$. Lo mismo puede decirse para las otras dos series de transición del bloque d de la Tabla Periódica. Además, aproximadamente para un tercio de los elementos de transición no es posible predecir su configuración electrónica, una vez conocida la del elemento químico que le precede, ya que existen 19 excepciones (10 elementos del bloque d y 9 del bloque f) a la regla M-K.

La regla M-K.^[55,56] posee una contradicción en la explicación de la formación de iones de los elementos de transición. Se establece que el orbital $4s$ se llena antes que los $3d$, pero se asume de una forma enigmática que ese orbital es el primero que pierde electrones. Adicionalmente, existen diferentes patrones de llenado en el caso de iones de elementos de transición, lo que origina que distintos cationes isoelectrónicos posean estructuras electrónicas diferentes, por lo que la regla M-K no resulta de aplicación para estos iones.

Bibliografía

- [1] M. Monk, J. Osborne. *Sci. Educ.* **1997**, *81*, 405-424.
- [2] J. Quílez. *An. Quím.* **2022**, *119*(1), 42-48.
- [3] a) J.J. Thomson, *Philos. Mag.* **1904**, *7*, 237-265; b) J.J. Thomson, *The Corpuscular Theory of Matter*. Londres, Archibald Constable. 1907.
- [4] a) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 868-904; b) I. Langmuir, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1919**, *5* (7), 252-259.
- [5] a) C.R. Bury, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 1602-1609; b) M. Davies, *Arch. Hist. Exact Sci.* **1986**, *36*(1), 75-90.
- [6] a) N. Bohr, *Nature* **1921**, *107*, 104-107; b) N. Bohr, *Nature* **1921**, *108*, 208-209; c) N. Bohr, *Zeitschrift für Physik* **1922**, *9*, 1-67; d) N. Bohr, *Nobel Prize Lecture*. 1922; e) N. Bohr, *The Theory of Spectra and Atomic Constitution. Three essays*, pp. 92-188. Cambridge University Press. Cambridge. 1922; f) N. Bohr, *Nature* **1923**, *112*, 29-44; g) N. Bohr, D. Coster, *Zeitschrift für Physik*, **1923**, *12*, 342-374.
- [7] a) J.D. Main Smith, *Chemistry & Atomic Structure*, Ernest Benn, Londres. 1924; b) E.R. Scerri. *A tale on seven scientists and New Philosophy of Science*. Oxford. OUP. 2016.

- [8] a) E.C. Stoner, *Philos. Mag.* **1924**, 48(286), 719-736; b) E.R. Scerri. *A tale on seven scientists and New Philosophy of Science*. Oxford. OUP. 2016.
- [9] W. Pauli, *Zeitschrift für Physik* **1925**, 31, 765-785.
- [10] N. Bohr, *Philos. Mag.* **1913**, 26,1-25.
- [11] a) N. Bohr, *Ann. Phys.* **1923**, 376, 228-288; b) N. Bohr, *Zeitschrift für Physik* **1923**, 13, 117-165.
- [12] E. Madelung, *Die Mathematischen Hilfsmittel des Physikers*, Springer. Berlin. 1936, pp. 359-60.
- [13] S. A. Goudsmit, P.I. Richards, *Proceedings of the National Academy of Sciences – USA*, **1964**, 51, 664-671.
- [14] a) C. Janet, *La classification hélicoïdale des éléments chimiques*. Imprimerie Départementale de l'Oise, Beauvais. 1928; b) C. Janet, *Concordance de l'arrangement quantique, de base, des électrons planétaires, des atomes, avec la classification scalariforme, hélicoïdale, des éléments chimiques*. Imprimerie Départementale de l'Oise, Beauvais. 1930; c) P.J. Stewart, *Found. Chem.* **2010**, 12, 5-15.
- [15] V. Karapetoff, *J. Franklin Inst.* **1930**, 210(5), 609-624.
- [16] W. J. Wiswesser, *J. Chem. Educ.* **1945**, 22(7), 314-322.
- [17] Y. Ta, *Ann. Phys.* **1946**, 12(1), 88-99.
- [18] L.M. Simmons, *J. Chem. Educ.* **1948**, 25, 658-661.
- [19] V.M. Klechkowskii, *Soviet Phys. JETP* **1962**, 14(2), 334-335.
- [20] T. Bahoueddine, *World J. Chem. Educ.* **2015**, 3(6), 160-167.
- [21] P.O. Löwdin, *Int. J. Quantum Chem.* **1969**, 3S, 331-334.
- [22] E.R. Scerri, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 109, 959-971.
- [23] W.H.E. Schwarz, R.L. Rich, *J. Chem. Educ.* **2010**, 87(4), 435-443.
- [24] E.R. Scerri, *Nature* **2019**, 565, 557-559.
- [25] C.-S. Cao, H.-S. Hu, J. Li, W.H.E. Schwarz, *Pure App. Chem.* **2019**, 91(12), 1969-1999.
- [26] L. Pauling *The Nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, Nueva York, 1939.
- [27] W. Foster, H. Alyea. *An Introduction to General Chemistry*. Nueva York. Van Nostrand Company. 1941.
- [28] H.H. Sisler, C.A. Vanderwerf, A.W. Davidson. *General Chemistry. A systematic Approach*. Nueva York. MacMillan. 1949.
- [29] T. Moeller, *Inorganic Chemistry*, Wiley, Nueva York. 1952.
- [30] a) T.H. Hazlehurst, *J. Chem. Educ.* **1941**, 18(12), 580-581; b) W.F. Luder, *J. Chem. Educ.* **1943**, 20(1), 21-25; c) B. Carroll, A. Lehrman, *J. Chem. Educ.* **1948**, 25(12), 662-666; d) H.C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Educ.* **1957**, 34(1), 30-31; e) D.H. Everett, A, *J. Chem. Educ.* **1959**, 36(6), 298-299; f) N. Iza, M. Gil, *J. Chem. Educ.* **1995**, 72(11), 1025-1026.
- [31] a) R.T. Sanderson, *J. Chem. Educ.* **1960**, 37(5), 262; b) A. Garofalo, *J. Chem. Educ.* **1997**, 74(6), 709-710.
- [32] L. Pauling, *College Chemistry*, Freeman, San Francisco. 1957.
- [33] A. Sommerfeld. *Memoires and proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society* **1925/26**, 70, 14, 141-151
- [34] P.-F. Yi, *J. Chem. Educ.* **1947**, 24(11), 567.
- [35] a) R.W. Hakala, *J. Chem. Educ.*, **1948** 25, 229; b) J.W. Eichinger, *J. Chem. Educ.* **1957**, 34(10), 504-505; c) M. Krupsaw, G. Ng, *J. Chem. Educ.* **1972**, 49(6), 433; d) J. R. Hanley, *J. Chem. Educ.* **1979**, 56(11), 747A; e) K. Carpenter, *J. Chem. Educ.* **1983**, 60(7), 562; f) J.P. Bevak, E.J. McDevitt, *J. Coll. Sci. Teach.* **1987**, 16(5), 434-436; g) J.A. Darsey, *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 1036; h) S.C. Grenda, *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 697; i) A.K. Hovland, *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 607; j) R.W. Parsons, *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 319; k) D.F. Rieck, *J. Chem. Educ.* **1990**, 67(5), 398; l) S. T. Mabrouk, *J. Chem. Educ.* **2003**, 80 (8), 894; m) C. Adhikary, S. Sana, K.N. Chattopadhyay, *J. Chem. Educ.*, **2015**, 92, 664-667; n) M. Kurushkin, *J. Chem. Educ.*, **2015**, 92, 1127-1129; ñ) M. Kurushkin, *J. Chem. Educ.* **2017**, 94, 976-979; o) A. Soto-Ospina, L. M. Castro, *Ed. Quím.* **2022**, 33(4), 111-122.
- [36] a) S. Glasstone, *Textbook of Physical Chemistry*, Van Nostrand, Nueva York. 1946; b) D. DeVault, *J. Chem. Educ.* **1944** 21, 526-534; c) D.F. Swinehart, *J. Chem. Educ.* **1950**, 27, 622-624; d) L. Pauling *The Nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, Nueva York, 1960; e) R.N. Keller, *J. Chem. Educ.* **1962**, 39(6), 289-293.
- [37] a) F.L. Pilar, *J. Chem. Educ.* **1978** 55(1), 2-6; b) F.L. Pilar, *J. Chem. Educ.* **1979**, 56(11), 767.
- [38] E.R. Scerri, *J. Chem. Educ.* **1989**, 66(6), 481-483.
- [39] E. R. Scerri, *The Periodic Table. Its Story and its Significance*. Oxford University Press, Londres. 2019.
- [40] L.G. Vanquickenborne, K. Pierloot, D. Devoghel, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1805-1813.
- [41] L. G. Vanquickenborne, K. Pierloot, D. Devoghel, *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 469-471.
- [42] M.P. Melrose, E.R. Scerri, *J. Chem. Educ.* **1996**, 73(6), 498-503.
- [43] J.L. Bills, *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 589-593.
- [44] W.H.E. Schwarz, En E.J. Brändas, E. Kryachko (Eds.) *The Fundamental World of Quantum Chemistry: A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin. III*, pp. 645-669. Kluwer, Dordrecht. 2004.
- [45] S.-G. Wang, Y.X. Qiu, H. Fang, W.H.E. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4101 - 4114.
- [46] W. H. E. Schwarz, *Found. Chem.* **2007**, 9, 139-188.
- [47] S.-G. Wang, W.H.E. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3404 - 3415.
- [48] W.H.E. Schwarz, *J. Chem. Educ.* **2010**, 87(4), 444-448.
- [49] W.H.E. Schwarz, S.-G. Wang, *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, 110, 1455-1465.
- [50] W. H. E. Schwarz, U. Müller, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, 648, e202200008, 1 - 10
- [51] S. Salehzadeh, F. Maleki, *Found. Chem.* **2016**, 18, 57-65.
- [52] E.R. Scerri, *Found. Chem.* **2019**, 21, 61-69
- [53] E. R. Scerri, *Found. Chem.* **2021**, 23, 247-251
- [54] R.M. Hochstrasser, *J. Chem. Educ.* **1965**, 42(3), 154-156.
- [55] T.L. Meek, L.C. Allen, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 362, 362-364.
- [56] E. R. Scerri, *Ed. Chem.* **2013** 50(6), 24-26.
- [57] a) R.H. Petrucci, F.G. Herring, J.D. Madura, C. Bissonnette, *Química General*, Pearson. Madrid. 2011; b) T.L. Brown, H.L. Lemay, B.E. Bursten, C.J. Bursten, C.J. Murphy, P.M. Woodward, *Chemistry. The Central Science*. Pearson. Nueva York. 2012; c) R. Chang, K.A. Goldsby. *Química*. McGrawHill. México. 2013.