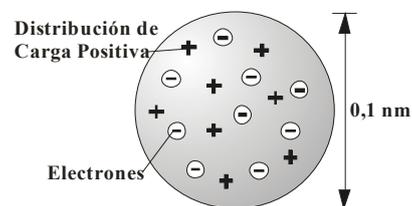


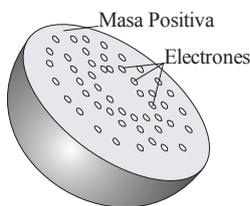
## Tema 4: Estructura atómica

### 1. INTRODUCCIÓN. MODELO DE THOMSON

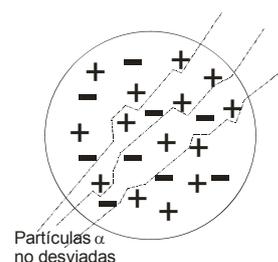
Hacia el año 1910 existía abundante evidencia experimental de que los átomos contienen electrones (se había explicado el efecto fotoeléctrico, se había detectado la dispersión de rayos X por átomos, etc.). Puesto que los átomos son neutros, deberán contener una carga eléctrica positiva igual en magnitud a la carga negativa de los electrones. Como la masa del electrón es muy pequeña, la mayor parte de la masa del átomo deberá estar asociada con la carga positiva.



Lo que falta por conocer es la distribución de las cargas positivas y negativas dentro del átomo. Para ello se propusieron una serie de modelos tentativos. J. J. Thomson propuso un modelo según el cual los electrones estarían localizados dentro de una distribución continua de carga positiva, de forma esférica y un radio del orden de  $1\text{\AA}$ . Debido a la repulsión mutua que se ejercen los electrones, éstos deberán distribuirse uniformemente en la esfera de carga positiva (ver Figuras). La apariencia de este modelo hace que a veces sea conocido como pastel de pasas (plum-cake).



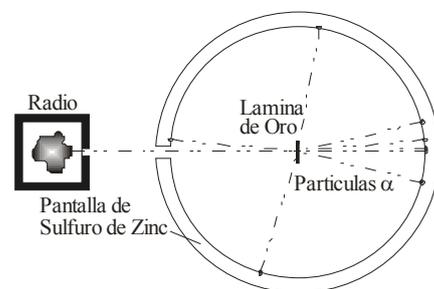
El modelo de Thomson presentaba el serio inconveniente de no explicar satisfactoriamente los espectros de emisión (ver epígrafe 3 para detalles).



### 2. MODELO DE RUTHERFORD

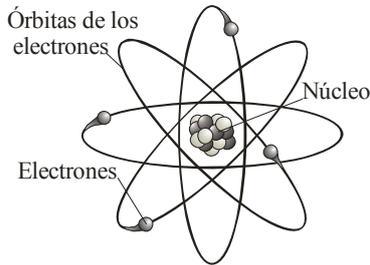
En el año 1911, Ernest Rutherford, discípulo de Thomson, obtuvo mediante experimentos de dispersión de partículas  $\alpha$  por átomos pruebas inequívocas de que la carga positiva no estaba distribuida en todo el átomo como proponía Thomson sino que se encontraba confinada en una región muy pequeña (el núcleo).

El experimento de Rutherford (llevado a cabo junto a Geiger y Madsen en su laboratorio) consistió en bombardear con partículas alfa provenientes de la desintegración del radio y con una energía de unos  $5\text{MeV}$ , una finísima lámina de oro de menos de un micrómetro. Las partículas alfa (que son núcleos de Helio y por lo tanto de carga positiva) atravesaban la lámina de oro y eran recogidas sobre una pantalla de sulfuro de cinc, la cual tiene la propiedad de emitir luz cuando es alcanzada por una partícula  $\alpha$ .



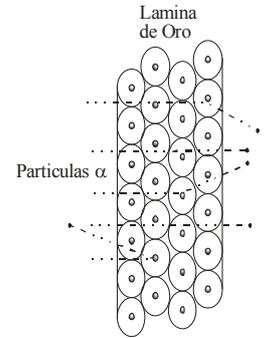
La importancia del experimento estuvo en que, mientras la mayoría de partículas atravesaban la lámina sin desviarse o siendo desviadas solamente en pequeños ángulos, unas cuantas partículas eran dispersadas a ángulos grandes (hasta de  $180^\circ$ , ver Figura). El hecho de que sólo unas pocas radiaciones sufriesen desviaciones hizo suponer que las cargas positivas que las desviaban estaban

concentradas dentro de los átomos ocupando un espacio muy pequeño en comparación a todo el tamaño atómico; esta parte del átomo con carga eléctrica positiva fue llamado núcleo.

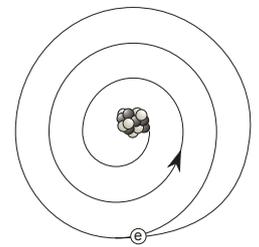


El modelo de Rutherford asume que toda la carga positiva del átomo (y, en consecuencia, toda su masa prácticamente) se encuentra concentrada en una región central del átomo, denominada núcleo, de un tamaño del orden de  $10^{-14}$  m ( $10$  F,  $1$  F =  $10^{-15}$  m), mientras que los electrones se distribuyen alrededor de este en orbitas “similares” a las de los planetas alrededor del Sol (el modelo de

Rutherford es un modelo de tipo planetario). Esencialmente, la mayor parte del átomo es vacío en el modelo de Rutherford a diferencia del átomo de Thomson que era un modelo compacto.



El gran problema del modelo de Rutherford era la estabilidad del átomo. Si los electrones están moviéndose en orbitas (circulares o elípticas) tienen una aceleración (centrípeta) y, según la teoría electromagnética clásica, toda carga acelerada emite radiación electromagnética. Al emitir radiación, los electrones deberían perder energía e ir orbitando cada vez en órbitas más cercanas al núcleo para acabar cayendo finalmente al mismo y desembocar en una configuración similar a la propuesta por Thomson.

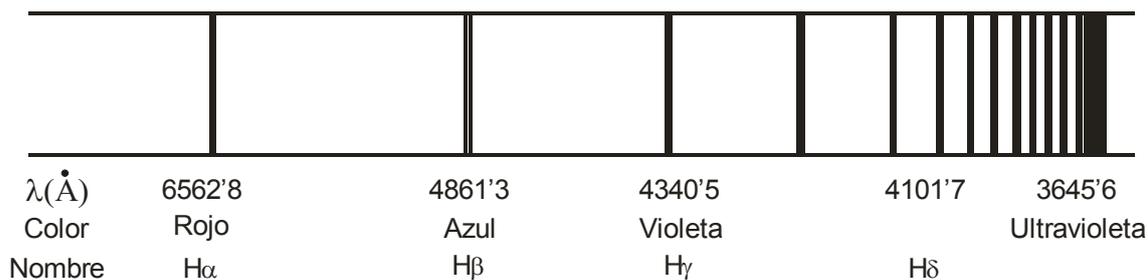


En 1913, Niels Bohr soslayó el problema de la estabilidad del átomo mediante sus famosos postulados que, además explicaban satisfactoriamente el espectro de emisión de ciertos átomos. Antes de enunciar los postulados de Bohr, se harán algunos comentarios sobre espectros atómicos.

### 3. ESPECTROS ATÓMICOS

A diferencia de la radiación emitida por un sólido a alta temperatura, que tenía un espectro continuo (recuérdese el tema 2), la radiación emitida por átomos libres se concentra en un número de longitudes de onda discretas. A cada una de estas longitudes de onda se le denomina línea, debido a que, sobre una placa fotográfica, cada una de ellas deja una imagen como una línea, aunque al analizar muy detenidamente cada línea del espectro, resulta que está formada por varias líneas muy juntas entre sí (véase el apartado 6). El estudio de los espectros de distintos átomos muestra que cada uno tiene un espectro característico con determinados valores de longitudes de onda presentes.

El espectro del átomo de hidrógeno es relativamente simple, lo cual es lógico puesto que el hidrógeno es el átomo más elemental que sólo contiene un electrón. La figura inferior muestra la parte del espectro de hidrogeno que cae aproximadamente en la región visible.



Se observa cómo el espaciado entre líneas adyacentes decrece continuamente conforme decrece la longitud de onda, de modo que la serie de líneas converge al valor límite 3645.6 Å. La regularidad del espectro del átomo de hidrógeno llevó a muchos científicos a tratar de encontrar una fórmula recurrente para su obtención. Gran parte del trabajo fue desarrollado por Rydberg que prefirió trabajar con el inverso de la longitud de onda  $\kappa = 1/\lambda$ . En términos del parámetro  $\kappa$  las distintas series para el átomo de hidrógeno son:

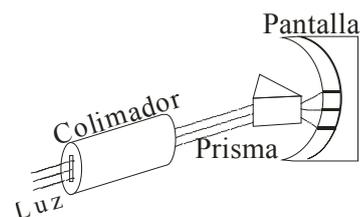
Nombre de la serie (Autor)	Región	Fórmula	
Lyman	Ultravioleta	$\kappa = R_H \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 2, 3, 4, \dots$
Balmer	Ultravioleta cercano y visible	$\kappa = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 3, 4, 5, \dots$
Paschen	Infrarrojo	$\kappa = R_H \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 4, 5, 6, \dots$
Brackett	Infrarrojo	$\kappa = R_H \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 5, 6, 7, \dots$

donde  $R_H = 10967757'6 \text{ m}^{-1}$  es la denominada constante de Rydberg. Las series anteriores eran totalmente experimentales y de validez restringida a una zona concreta del espectro. Era preciso encontrar un modelo capaz de predecir todas las series en conjunto. Dicho reto fue conseguido por el modelo de Bohr.

### 3.1 Medidas de espectros.

Como anteriormente se ha comentado, cada elemento químico tiene su propio espectro de emisión y de absorción. Para estudiar los espectros de dichos elementos se usan instrumentos diversos. A continuación se describen algunos de ellos:

- Espectroscopios: Son aparatos que dispersan la radiación incidente, bien por refracción en los llamados espectroscopios de prisma o bien por difracción, en los espectroscopios de red. El espectroscopio de prisma fue desarrollado a partir de 1859 por los alemanes Kirchoff y Bunsen. En el espectroscopio de red se consigue dispersar la radiación mediante una superficie reflectante sobre la que se han trazado miles de surcos paralelos muy finos.



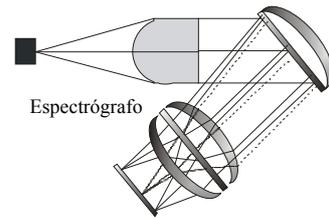
Un CD ROM, debido a sus líneas, es un ejemplo simple de espectroscopio de red.

- Espectrógrafos: Son instrumentos que permiten fotografiar las bandas de emisión y absorción de los elementos. Su estructura es similar a la del espectroscopio, sustituyendo el ocular por una placa fotográfica o un detector.

-Espectrómetros: Cuyo objeto es la medición de las longitudes de onda de emisión y absorción en los espectros. Prácticamente, existe un espectrómetro especializado en cada tipo de medición (de rayos gamma, de emisión óptica, de masas, de radiación térmica infrarroja...).

#### 4. MODELO DE BOHR

En 1913, Niels Bohr desarrolló un modelo que predecía cuantitativamente ciertos datos espectroscópicos (particularmente acertadas eran las predicciones para el átomo de hidrógeno). El modelo de Bohr se establece en base a los siguientes postulados:



1- Un electrón en un átomo se mueve en una órbita circular alrededor del núcleo bajo la influencia de la atracción de Coulomb entre el electrón y el núcleo sujeto a las leyes de la mecánica clásica.

2- En lugar de la infinidad de órbitas que serían posibles en la mecánica clásica, un electrón sólo podrá orbitar en una órbita tal que su momento angular orbital  $L$  sea un múltiplo entero de  $\hbar$ . Matemáticamente:

$$L = mvr = n\hbar$$

3- A pesar de que el electrón se acelera constantemente, cuando se mueve en una de sus posibles órbitas, no emite energía electromagnética por lo que su energía total permanece constante. Obsérvese que este postulado es una manera “forzada” de resolver el problema de la estabilidad del átomo imponiendo que el resultado clásico de radiación por una carga acelerada no es válido para el caso de un electrón en un átomo.

4- Sólo se emite radiación electromagnética si un electrón, que inicialmente se mueve en una cierta órbita con energía total  $E_i$ , cambia su movimiento y pasa a moverse (“salta”) en otra órbita de energía total  $E_f$ . La frecuencia de la radiación emitida en esa transición es:

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$

El modelo de Bohr es un modelo híbrido entre la física clásica y cuántica. Se propone que el electrón obedece la mecánica clásica (ley de Coulomb) y a la vez se incluye la idea cuántica de cuantización del momento angular. Además, es preciso imponer que un resultado clásico (la radiación de una carga acelerada) no es válido.

A continuación se obtendrán algunos resultados predichos por el modelo de Bohr.

## 5. RESULTADOS DEL MODELO DE BOHR

Consideremos un átomo de masa  $M$ , compuesto por un núcleo de carga  $+Ze$  y un solo electrón de masa  $m \ll M$ . Para un átomo de hidrógeno neutro  $Z=1$ , para un átomo de Helio simplemente ionizado  $Z=2$ , para un átomo de Litio doblemente ionizado  $Z=3$ . En general  $Z$  es el número de protones en el núcleo.

Como  $m \ll M$  se supone que la masa del electrón es despreciable frente a la del núcleo y, por tanto, el núcleo permanece fijo en el espacio (véase el epígrafe 6 para una discusión sobre esta aproximación). La ley de Coulomb establece entonces para el movimiento del electrón:

$$F_e = ma \longrightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze \cdot e}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$$

donde  $v$  es la velocidad del electrón en su órbita y  $r$  el radio de ésta. Considerando ahora el segundo postulado,  $mvr = n\hbar$ , se obtiene:

$$Ze^2 = 4\pi\epsilon_0 m v^2 r = 4\pi\epsilon_0 m r \left( \frac{n\hbar}{mr} \right)^2 = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2 \hbar^2}{mr}$$

o bien:

$$r = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2 \hbar^2}{mZe^2}$$

Y, por tanto:

$$v = \frac{n\hbar}{mr} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{n\hbar}$$

Si se evalúa el valor de  $r$  para un átomo de hidrógeno ( $Z=1$ ), para  $n=1$  se obtiene  $r = 5.3 \cdot 10^{-11} m \approx 0.5 \text{ \AA}$ , lo que supone un acuerdo razonable con el tamaño del átomo conocido experimentalmente (del orden de  $1 \text{ \AA}$ ). Evaluando la velocidad para  $n=1$  (la mayor posible), se obtiene  $v = 2.2 \cdot 10^6 m/s$ , una velocidad mucho menor que la velocidad de la luz, lo que justifica el tratamiento clásico no relativista. Para átomos en los que  $Z \gg 1$ , la velocidad  $v$  se aproxima a la de la luz y el modelo falla pues sería preciso un tratamiento relativista.

La energía potencial de un electrón en el átomo vendrá dada por la ley de Coulomb:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

mientras que la energía cinética del electrón será:  $K = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$

por lo que la energía total del electrón será:

$$E = K + U = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{mZ^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

donde se ha tomado el valor de  $r$  anteriormente calculado.

Obsérvese cómo el postulado de cuantización del momento angular ha dado lugar a una cuantización de la energía total.

Puede comprobarse como evaluando la constante se obtiene:

$$E = -\frac{13.6}{n^2} Z^2 eV .$$

Por último, calculemos la frecuencia de la radiación electromagnética emitida cuando el electrón sufre una transición del estado cuántico  $n_i$  (caracterizado por una energía  $E_i$ ) al estado  $n_f$  (caracterizado por una energía  $E_f$ ). Según el cuarto postulado de Bohr:

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{mZ^2 e^4}{4\pi\hbar^3} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

En términos del inverso del número de onda  $\kappa = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ , será:

$$\kappa = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c} Z^2 \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Esta expresión predice todas las series de emisión propuestas empíricamente en función de los estados inicial y final (Lyman, Balmer, Paschen,...) y el cálculo de

$$\left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c}$$

proporciona un valor idéntico (dentro de los márgenes de error) al de la constante de Rydberg, lo que supuso un gran respaldo al modelo de Bohr.

El modelo de Bohr funciona razonablemente bien para átomos monoeléctricos con  $Z=2$  (átomo de Helio simplemente ionizado) pero falla bastante cuando se aplica al átomo de Helio neutro porque no modela bien la interacción entre los dos electrones que lo integran. Sería necesario un modelo más refinado que funcione con todo tipo de átomos y prediga algunas propiedades adicionales no contempladas en las hipótesis de Bohr (por ejemplo, la velocidad con que ocurren las transiciones entre estados). Todo ello se resolvió con la aplicación de la ecuación de Schrödinger.

## 6. CORRECCIONES AL MODELO DE BOHR

Anteriormente se había supuesto que la masa del núcleo atómico era infinitamente grande (o bien, la masa del electrón despreciable frente a ésta). Esta aproximación es relativamente buena para el átomo de hidrogeno.

Pero avances espectroscópicos muestran que hay un pequeño desajuste entre las predicciones del modelo y los datos experimentales. Dicho desajuste proviene de considerar infinita la masa del núcleo. Puede demostrarse que el efecto de considerar finita la masa del núcleo es equivalente a tomar un núcleo fijo (como hemos venido haciendo hasta ahora) y tomar para el electrón una masa reducida en los siguientes términos:

$$\mu = \frac{m \cdot M}{m + M}$$

donde  $m$  es la masa del electrón y  $M$  la del núcleo. Con esta corrección, todas las expresiones deducidas anteriormente son válidas sin más que reemplazar  $m$  por  $\mu$ .

Otra corrección al modelo de Bohr fue propuesta por Sommerfeld que, para tratar de explicar el desdoblamiento de algunas líneas del espectro de emisión, propuso que las órbitas podían ser elípticas. Sommerfeld introdujo nuevas reglas de cuantización para el momento lineal (cantidad de movimiento) y predijo niveles de energía que ahora dependían de dos números cuánticos: el número cuántico principal (el del modelo de Bohr) y el número cuántico azimutal, que corregía algunos de los resultados del modelo de Bohr y conseguía adecuar las predicciones a los resultados experimentales.