

TEMA 1

ESTRUCTURA EXTRANUCLEAR DEL ÁTOMO. EVOLUCIÓN HISTÓRICA.

La teoría atómico-molecular de Dalton llegó a la conclusión de que la materia estaba formada por átomos, lo que le permitió explicar las leyes de las combinaciones.

Dalton postuló que los átomos eran indivisibles y, desde su punto de vista, llevaba razón, porque, para explicar las reacciones químicas y sus leyes, los átomos no se dividen (se transforman unos en otros).

Pero hay una serie de hechos experimentales que demuestran que el átomo es algo complejo, que está constituido por partículas más pequeñas; tales hechos son, fundamentalmente: la *electrolisis*, la *descarga en gases*, el *efecto fotoeléctrico* y la *radiactividad*, que vamos a estudiar a continuación.

Electrolisis

Hacia 1833-1834, el físico y químico inglés Faraday comprobó que: “la cantidad de sustancia depositada cuando una corriente eléctrica pasa por una disolución es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha circulado por la disolución”, es decir:

- Los átomos de la disolución ganan o pierden electricidad durante el proceso.
- Cada átomo se relaciona con una cantidad fija de electricidad.

Esto supone que, en todo o en parte, los átomos deben ser de naturaleza eléctrica.

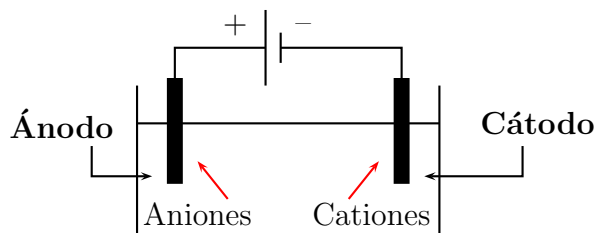


Figura 1: Cuba electrolítica

Descarga a través de gases

Fue realizada por Plücker (1859) y permitió a Crookes admitir (1878) que: “de la materia arrancaban unos corpúsculos con carga eléctrica negativa, que debían entrar en la constitución de los átomos”.

Los gases son, en general, malos conductores de la electricidad, ya que son aisladores casi perfectos. Pero cuando se hace el vacío en un tubo, dotado de dos electrodos, que contiene un gas a presión muy baja, al establecer una diferencia de potencial entre los electrodos, se observa en la parte opuesta al electrodo negativo una fuerte luminiscencia, provocada por el choque de unos rayos denominados rayos catódicos, por provenir del cátodo (Ej: tubos fluorescentes de neón, argón...)

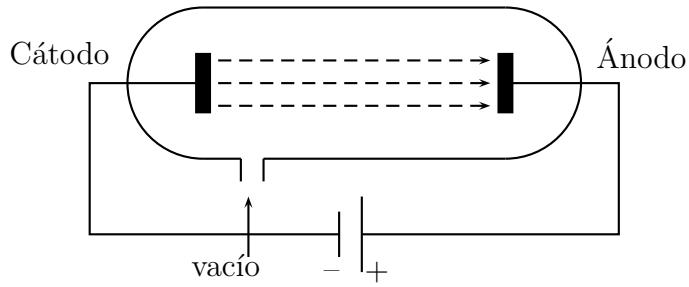


Figura 2: Tubo de rayos catódicos

Si estos rayos se someten a la acción de un campo eléctrico o magnético, sufren desviaciones, lo que indica que se trata de partículas cargadas.

Efecto fotoeléctrico

En 1887 se descubrió, por parte de Hertz, que al llegar determinadas radiaciones a un electrodo negativo recubierto de ciertos metales (Li, Cs...), se emitían unas partículas que era atraídas por el ánodo.

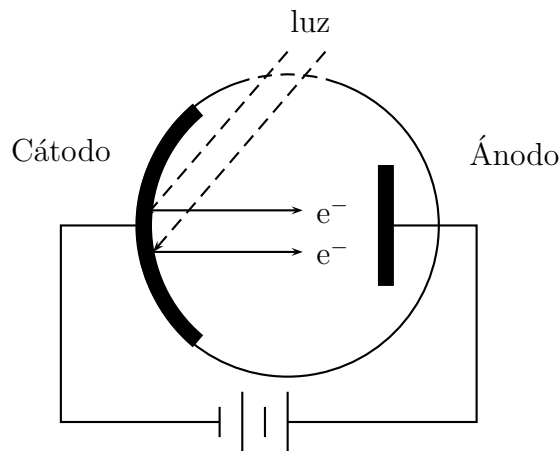


Figura 3: Efecto fotoeléctrico

Este efecto contribuía a la confirmación experimental de la naturaleza eléctrica del átomo. Más adelante analizaremos de forma más detenida el fenómeno.

En 1891, el físico irlandés Stoney dio el nombre de *electrones* a las partículas de carga eléctrica negativa que eran arrancadas de los átomos.

Radiactividad.

En 1896, Becquerel y el matrimonio Curie observaron que el material radiactivo utilizado por ellos (radio y polonio) emitía unas partículas (radiactividad natural) constituidas por rayos α , β y γ . las radiaciones β fueron identificadas, al igual que los rayos catódicos, como una corriente de electrones. Las radiaciones γ no tenían naturaleza corpuscular, eran

parecidos a los rayos X, mientras que las radiaciones α eran, en realidad, núcleos de helio (${}^4_2\text{He}^{2+}$)

Las partículas fundamentales

■ El electrón

En 1897, Thomson consiguió poner en claro la naturaleza de los rayos catódicos mediante un tubo en el que los rayos catódicos eran sometidos a un campo eléctrico y otro magnético.

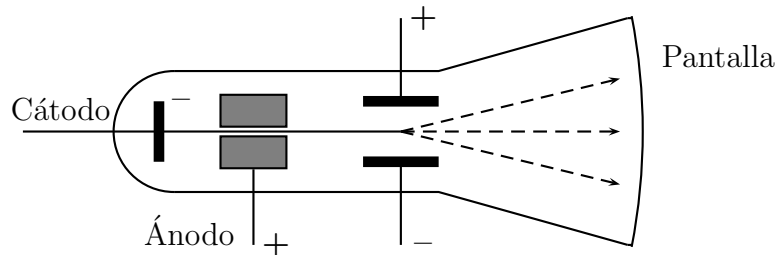


Figura 4: Desviación de los rayos catódicos por campos eléctricos y magnéticos.

Midiendo las desviaciones de dichos rayos sobre una pantalla, dedujo que los rayos catódicos no eran átomos con carga, sino partículas nuevas, resultantes de la fragmentación del átomo, y calculo la carga específica del electrón (carga/masa), obteniendo un valor de $e/m = 1,759 \cdot 10^{11}$ C/kg.

Posteriormente, Millikan (1906) calculó la carga del electrón de la siguiente forma: cargaba eléctricamente unas gotitas de aceite y aplicaba un campo eléctrico sobre ellas. Al ser todas las cargas múltiplos enteros de la carga fundamental, obtuvo para la carga del electrón el valor $e^- = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C (1 culombio = 1 Amperio · 1 segundo) y, a partir de aquí, obtuvo la masa del electrón, $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg = $5,5 \cdot 10^{-4}$ u.

■ El protón

Teniendo en cuenta el carácter neutro de los átomos, también habrán de formar parte de los mismos unas partículas elementales de carga positiva, que son los *protones*.

El siguiente experimento, debido a Goldstein, puso de manifiesto la existencia de cargas positivas: Sometiendo a descargas eléctricas el hidrógeno contenido en el interior de un tubo de vidrio a presión muy reducida, y utilizando un cátodo perforado, se descubrió una radiación que, procedente del ánodo, pasaba a través de las perforaciones del cátodo.

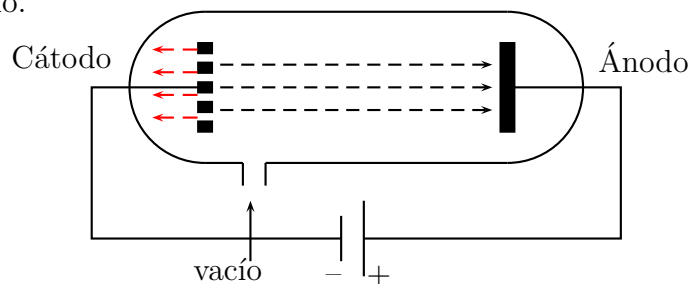


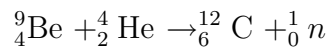
Figura 5: Rayos catódicos y rayos anódicos

Dicha radiación se producía porque las partículas que forman los rayos catódicos chocan con los átomos que forman el gas residual y le arrancan electrones, originando restos cargados positivamente. A estos restos, procedentes del ánodo, Rutherford les dio el nombre de *protón*. Su carga es exactamente igual a la del electrón, mientras que su masa es 1836 veces la de aquel.

$$m_p = 1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,6725 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,6725 \cdot 10^{-24} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 1,00727 \text{ u.m.a.}$$

■ El neutrón

Debido a que la masa de las cargas positivas (protones) era sensiblemente igual a la mitad de la masa del átomo, y los electrones no afectaban de forma apreciable a ésta, había que admitir la existencia de otra partícula como constituyente del átomo. Efectivamente, en 1932 fue descubierta por el físico inglés Chadwick, por medio de la siguiente reacción nuclear:



una partícula sin carga eléctrica, el *neutrón*, del que, además de saber que su carga es nula, se obtuvo un valor de su masa de $m_n = 1,6748 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,00866 \text{ u.m.a.}$ En resumen, podemos poner:

$$\begin{aligned} \text{masa}_{\text{atómica}} &= \text{masa}_{\text{protones}} + \text{masa}_{\text{neutrones}} = P \cdot m_p + N \cdot m_n \\ A &= P \cdot 1 + N \cdot 1 & n^\circ \text{ protones} &= n^\circ \text{ electrones} & A &= Z + N & P &= Z \end{aligned}$$

Modelo atómico de Thomson

Cabe ahora pensar en la distribución de estos corpúsculos para formar el átomo.

El primer modelo fue el del físico inglés J.J. Thomson, quien, en 1897, consideró el átomo como una esfera cargada positivamente. Esta carga positiva estaba distribuida uniformemente en todo el volumen atómico, y en el interior de la misma, se incrustaban los electrones, de forma que el átomo, considerado en su conjunto, resultaba neutro.

La escasa consistencia de este modelo no podía explicar la facilidad con que los electrones son arrancados de los átomos y, menos aún, los fenómenos de difusión nuclear que estudió el físico inglés Rutherford.

Modelo atómico de Rutherford

En 1911, Rutherford y sus colaboradores realizaron la siguiente experiencia (fenómeno de difusión nuclear): una lámina de oro era bombardeada con partículas α procedentes de una fuente radiactiva (radio o polonio), que se colocaba dentro de un bloque de plomo para obtener un haz de partículas colimado en una dirección determinada. Para detectar la radiación, utilizaba una materia fluorescente (sulfuro de zinc) que emitía destellos en los lugares en que incidían las partículas α .

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- La mayoría de las partículas α pasaban a través de la lámina sin experimentar ninguna desviación.
- Algunas partículas, no muchas, fueron desviadas con ángulos grandes.
- Algunas partículas fueron repelidas totalmente hacia atrás.

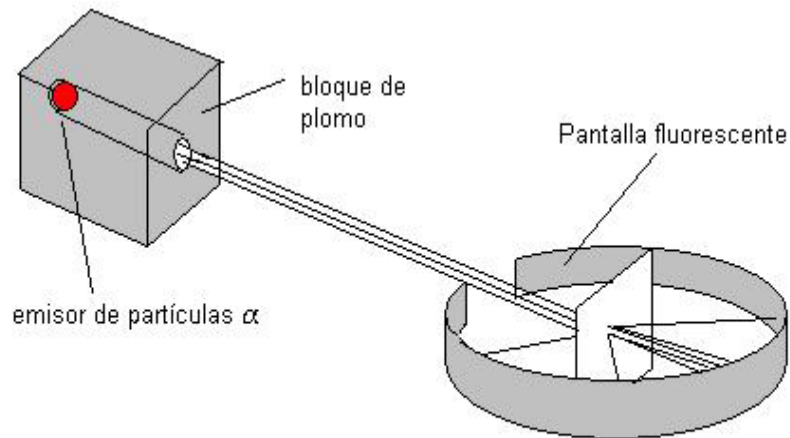


Figura 6: Experimento de Rutherford

Rutherford interpretó estos resultados con un nuevo modelo del átomo, que corregía el de Thomson.

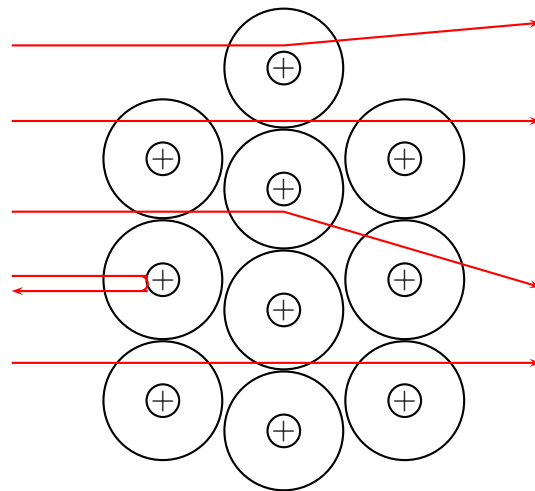


Figura 7: Trayectorias de las partículas α

El hecho experimental de que las partículas atravesaban el pan de oro, en su mayoría sin desviarse de su trayectoria, sugería que la carga positiva del átomo estaba dentro de un recinto muy pequeño, el *núcleo*. Una inmensa (comparativamente) región rodea al núcleo y, en este región (corteza del átomo), es donde se encuentran los electrones. Ya que el núcleo

es positivo y el átomo neutro, el número de electrones sería el mismo que el de los protones del núcleo.

La distribución de los electrones la ideó Rutherford tomando como referencia la imagen del sistema planetario. Los situó en órbitas que dependían de la energía de cada electrón.

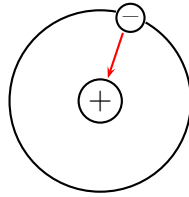


Figura 8: Atracción del electrón por el núcleo

La fuerza centrípeta que haría girar los electrones sería la fuerza electrostática entre el núcleo positivo (carga = Ze^+) y los electrones (carga = e^-) negativos.

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z \cdot e^+ \cdot e^-}{r^2} = \frac{K \cdot Ze^+ \cdot e^-}{r^2}$$

(ϵ_0 , ya que entre el núcleo y el electrón existe el vacío).

Para el átomo más sencillo, que es el de hidrógeno ($Z = 1$), el radio de cada órbita sería:

$$r = \frac{K \cdot e^+ \cdot e^-}{mv^2}$$

No obstante, este modelo tenía fallos de gran importancia: el más importante es que entraba en contradicción con las leyes electromagnéticas clásicas, ya que, según éstas, el electrón girando alrededor del núcleo debería emitir energía en forma de radiación electromagnética y, por tanto, dicha pérdida de energía se traduciría en que la trayectoria del electrón dejaría de ser circular para convertirse en espiral, precipitándose el electrón a lo largo de la misma hacia el núcleo, en caso de no recibir energía del exterior. Por otra parte, no explicaba los espectros discontinuos obtenidos de los átomos, formados por rayas luminosas de unas frecuencias características, lo cual era un hecho experimental.

El modelo de Rutherford constituye pues una primera aproximación y ha sido modificado por los nuevos modelos que tratan de explicar mejor los hechos experimentales. Los siguientes modelos tratan de explicar el espectro de emisión del átomo de hidrógeno, para lo cual tuvieron que aplicar la *teoría cuántica*, enunciada por el físico alemán Max Planck. Por ello, antes de pasar a describir otros modelos, vamos a estudiar esta teoría.

Espectros atómicos

Los espectroscopistas habían descubierto que los átomos excitados de los gases emitían radiaciones electromagnéticas (ondas o perturbaciones en el espacio creadas por cargas con movimiento acelerado)

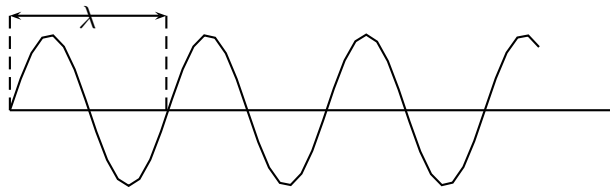


Figura 9: Longitud de onda de una radiación

La frecuencia, ν de cada radiación, y su longitud de onda, λ , guardan una relación inversa dada por:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío, $3 \cdot 10^8$ m/s.

Cuando un elemento en estado gaseoso se calienta o se excita por una descarga eléctrica, emite una radiación que constituye su **espectro atómico** de emisión. Los espectros atómicos no son continuos, sino que están formados por rayos luminosos de frecuencias definidas, separados por zonas oscuras.

Así, por ejemplo, el espectro atómico del hidrógeno presenta el siguiente aspecto:

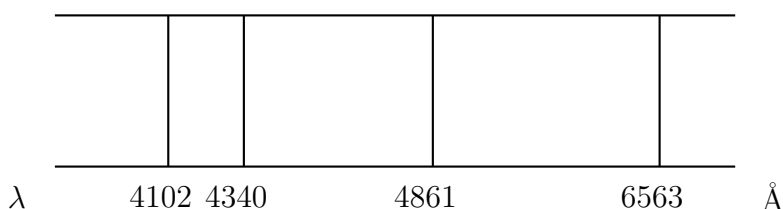


Figura 10: Espectro atómico del hidrógeno

El espectro es como la “huella dactilar” del elemento. Cada elemento da lugar a un espectro propio, de tal modo que puede utilizarse para identificarlo.

Tipos de radiaciones

El prisma descompone la luz blanca en una serie de colores que van desde el rojo hasta el violeta: anaranjado, amarillo, verde, azul y añil son los colores intermedios, ordenados de mayor a menor longitud de onda.

El ojo humano tiene sus propias limitaciones y su campo de visión está comprendido entre las radiaciones de longitudes de onda comprendidas entre 4000 y 8000 \AA , lo que corresponde a la zona visible del espectro.

La radiación infrarroja corresponde a longitudes de onda mayores que 8000 \AA . Se trata de una radiación calorífica, no luminosa. Su existencia se puede poner de manifiesto con termómetros o placas fotográficas especialmente sensibilizadas para estas radiaciones.

La radiación ultravioleta corresponde a longitudes de onda menores de 4000 \AA . Este tipo de radiación se obtiene con focos emisores a elevadas temperaturas que llegan a la Tierra, ya que la atmósfera es transparente a este tipo de radiación.

Espectro atómico del átomo de hidrógeno

El espectro visible del hidrógeno fue observado por Balmer (1885), que observó que estaba formado por una serie de rayas brillantes dentro de la región visible, si bien el espectro es más complicado, pues se encontraron otra serie de rayas que no correspondían a la región visible.

Balmer encontró una expresión matemática relativamente sencilla de una forma empírica, inicialmente sin ninguna explicación física (Bohr logró posteriormente explicar el fundamento).

La expresión matemática que nos permite obtener el número de onda, $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ (donde $\bar{\nu}$ indica las posiciones de la raya en cada serie) es la siguiente:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Siendo R_H la constante de Rydberg = $109677,581 \text{ cm}^{-1}$ y m y n , números enteros sencillos, cumpliéndose que $n < m$.

Las posiciones de las rayas de la serie de Balmer se obtienen haciendo $n = 2$ y $m = 3, 4, 5, \dots$

Si en la expresión hacemos $n = 3$ y $m = 4, 5, 6, \dots$, obtendremos una nueva serie de líneas pertenecientes a la serie de Paschen, y que se encuentran en el infrarrojo.

Los números de onda correspondientes a $n = 1$ y $m = 2, 3, \dots$ pertenecen a la zona ultravioleta del espectro y corresponden a la serie de Lyman.

| | Lyman | | Balmer | | Paschen | | | |
|----------------|-----------|------|--------|-----|---------------|--|-------|------------------|
| ν (Hz) | 32,9 | 24,7 | 8,2 | 3,6 | 1,6 | | | $\times 10^{14}$ |
| Rayos X | UV lejano | UV | | IR | μW | | radio | |
| λ (cm) | 0,912 | 1,22 | 3,6 | 8,2 | 19 | | | $\times 10^{-6}$ |

Figura 11: Espectro electromagnético

Hemos de hacer notar que el estudio del espectro atómico del hidrógeno, iniciado por Balmer y Rydberg fue de importancia decisiva para que Bohr formulara su teoría sobre la estructura extranuclear del átomo, ya que revelaba lo que sucedía en la envoltura electrónica cuando aún no se disponía de otros medios para ello.

Teoría cuántica de Planck

Todos los sólidos calientes emiten radiación, cuya intensidad y color dependen de la temperatura. Por ejemplo, cuando se calienta un trozo de hierro en una fragua, éste se pone primero de un color rojo oscuro, luego un rojo más brillante y posteriormente naranja,

amarillo y, finalmente, blanco. la luz que proporcionan las bombillas de wolframio sigue el mismo esquema. Para el estudio de la radiación, se elige un cuerpo que sea capaz de absorber y emitir radiaciones de cualquier color o longitud de onda. Un cuerpo de estas características recibe el nombre de cuerpo negro.

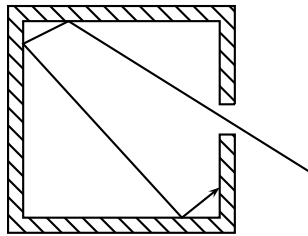


Figura 12: El cuerpo negro

No existe en realidad un cuerpo negro ideal, pero se le puede aproximar mucho un horno de paredes perfectamente opacas y poco reflectantes, en el que se ha realizado un orificio.

Cuando el horno se calienta, la cavidad emite una radiación correspondiente al cuerpo negro ideal; contiene toda una gama continua de longitudes de onda. Si se mantiene el cuerpo negro a una temperatura constante y se mide la energía emitida para cada longitud de onda, y esto se repite para un intervalo de temperaturas, obtendremos la siguiente representación gráfica:

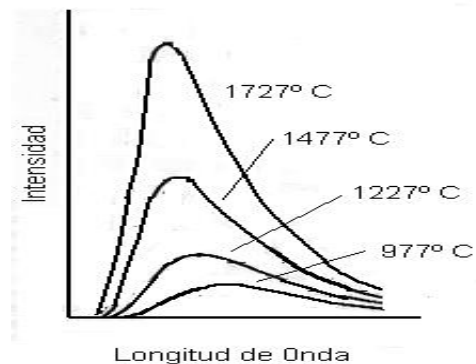


Figura 13: Radiación del cuerpo negro

El físico alemán Max Planck estudió en 1900 la forma de estas curvas y no pudo justificarlas a partir de las teorías clásicas de la Física entonces conocidas, según las cuales, el cuerpo negro debería radiar por igual en toda la gama de longitudes de onda, y a medida que su temperatura se hiciese más elevada, la radiación debería ser uniformemente más intensa. Es decir, la energía sería emitida o absorbida de forma continua. Para explicar la radiación del cuerpo negro, Planck sugirió que la energía emitida o absorbida por un cuerpo se hacía siempre de forma discontinua.

De esta forma Planck formuló su teoría en los siguientes términos:

La energía emitida o absorbida por un átomo y otra partícula radiante está cuantizada, es decir, no puede tener un valor cualquiera, sino que sus valores son múltiplos enteros de una cantidad o cuanto de energía. Este cuanto de energía tiene el valor:

$$E = nh\nu$$

Siendo n un número entero, h , la constante de Planck $= 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s, y ν , la frecuencia de la radiación, expresada en hertzios, vibraciones/segundo o s^{-1} . Así pues, podemos afirmar que:

- El valor del cuanto depende de la frecuencia de la radiación.
- Los cuerpos no emiten energía en forma continua, sino “a saltos”. Entre un valor determinado y el que le sigue no existen valores intermedios.

Todas estas hipótesis establecidas por Planck han sido elevadas a la categoría de teoría después de explicar los hechos experimentales de los efectos fotoeléctrico y Compton.

El efecto fotoeléctrico

El físico alemán Hertz descubrió (1878) que, cuando un material recibe una radiación electromagnética, puede emitir electrones. A este fenómeno se le denomina efecto fotoeléctrico, y se comprobó que:

- 1.- Existe una frecuencia mínima para que la radiación provoque la emisión de electrones, y por debajo de la cual no se produce el efecto. Esta frecuencia mínima (o umbral) depende de la naturaleza del metal.
- 2.- La energía de los electrones emitidos (y, por tanto, su velocidad) depende de la frecuencia de la radiación, pero no de su intensidad. Cuanto mayor sea la intensidad, mayor será el número de electrones emitidos, pero no su energía cinética.

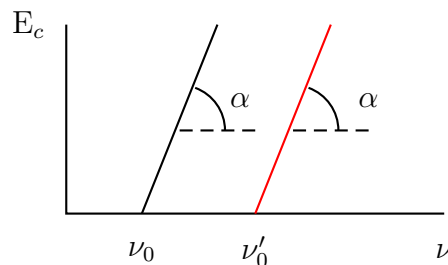


Figura 14: Relación entre energía cinética y frecuencia.

La pendiente de cada una de estas rectas es constante, cumpliéndose que:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\operatorname{sen} \alpha}{\operatorname{cos} \alpha} = \frac{E_c}{\nu} = h$$

La teoría electromagnética clásica no podía dar una explicación a este efecto, y fue Einstein (1905) quien postuló que la energía no solo se emite o absorbe en cuantos (según

Planck), sino que se transmite en cuantos. Según la teoría de Einstein: “La luz y las radiaciones electromagnéticas en general consisten en cuantos o fotones (corpúsculos que viajan a la velocidad de la luz), lo que enlaza con la teoría corpuscular de la luz, propuesta por Newton.

De esta forma, podemos poner que la energía de un fotón será: $E = h\nu$, siendo h la constante de Planck y ν , la frecuencia de la radiación.

Según esta explicación del efecto fotoeléctrico, la energía de la radiación incidente, $h\nu$, se empleará en vencer el trabajo para arrancar el electrón, y, el resto, se invierte en comunicar a dicho electrón una energía cinética. Así pues, podemos poner:

$$h\nu = W + E_c$$

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2} mv^2$$

En síntesis, podemos decir que el efecto fotoeléctrico es un proceso instantáneo en el cual desaparece el fotón, y el electrón se queda con toda su energía. Si ésta es suficiente para arrancar el electrón del metal, este saldrá al exterior. Los electrones arrancados del metal por la acción de la luz se denominan fotoelectrones. Los electrones y los fotoelectrones son idénticos, sólo que, éstos últimos, han sido separados específicamente por la acción de la luz.

Efecto Compton

La naturaleza cuántica de la radiación se pone de manifiesto, como hemos visto, con el efecto fotoeléctrico, pero tal vez sea una prueba más convincente de la existencia de los fotones o corpúsculos de energía el denominado efecto Compton, en el que tiene lugar un choque diferente al del efecto fotoeléctrico, entre un fotón y un electrón.

En tales choques, no desaparece el fotón, como sucede en el efecto fotoeléctrico, sino que cede parte de su energía al electrón, se convierte en otro fotón de menor energía (o frecuencia) y sale dispersado en otra dirección distinta a la original, mientras que el electrón adquiere una cierta energía cinética.

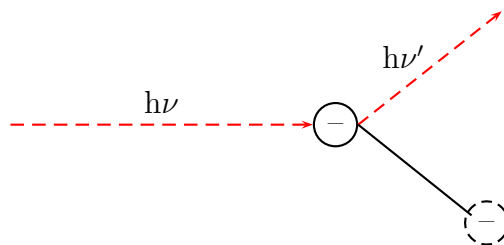


Figura 15: Efecto Compton.

Aplicando el principio de conservación de la energía, tendremos que:

$$h\nu = h\nu' + \frac{1}{2} mv^2$$

El efecto Compton tiene lugar preferentemente para radiaciones muy energéticas, como pueden ser los rayos X.

El efecto Compton es una de las diversas causas que determinan la absorción de los rayos X por la materia, ya que representa una pérdida de energía.

Los rayos X son ondas electromagnéticas de menor longitud de onda, y, por tanto, de mayor frecuencia que las luminosas, luego los rayos X están formados por fotones de mayor energía.

Dualidad onda-corpúsculo

Hemos visto en los fenómenos anteriores, que un fotón se comporta como una partícula cuando choca con un electrón y le cede parte de su energía. En cambio, respecto de otros fenómenos (interferencias, difracción, . . .), la radiación tiene comportamiento de onda. Por tanto, existe un doble comportamiento de las radiaciones electromagnéticas como onda y como partícula, lo que se conoce como la dualidad onda-corpúsculo.

Según la teoría clásica, como partícula debería tener una energía:

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} mv \cdot v = \frac{1}{2} p \cdot v$$

donde p es la cantidad de movimiento.

Como onda, y aplicando la teoría cuántica, $E = h\nu$ y la ecuación de la relatividad de Einstein, $E = m_e c^2$, tendremos:

$$m_e c^2 = h\nu \quad m_e c \cdot c = h\nu \quad p \cdot c = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

de donde se obtiene la ecuación:

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

Esta ecuación encierra explícitamente la dualidad onda-corpúsculo, ya que relaciona la longitud de onda de un fotón (característica de las ondas) con su cantidad de movimiento (característica de las partículas).

El físico francés Louis De Broglie pensó, a la vista de esta ecuación que si, al igual que el fotón, todas las partículas en movimiento tendrían propiedades ondulatorias. Así, en 1936, postuló lo siguiente:

“A cada partícula en movimiento le corresponde una onda asociada, cuya longitud de onda viene dada por la expresión $\lambda = h/p$ ”

Esta hipótesis necesitaba de una confirmación experimental, que fue efectuada por los norteamericanos Davisson y Germer, en 1937, mediante la difracción de electrones en los cristales de un metal.

La pregunta que nos tendríamos que hacer es: ¿un proyectil o una bola de tenis tendrían propiedades ondulatorias?. Teniendo en cuenta la cantidad de movimiento de éstos, su longitud de onda, teniendo en cuenta la anterior ecuación, sería del orden de 10^{-34} m, con lo que la rendija necesaria para provocar su difracción debería ser de este orden de magnitud, lo cual no es físicamente posible.

Puesto que no es posible detectar las propiedades ondulatorias de los cuerpos de masas relativamente grandes, las propiedades macroscópicas de la materia se pueden explicar prescindiendo de su aspecto ondulatorio. En cambio, no es posible prescindir de dicho carácter al estudiar las partículas subatómicas.

Modelo atómico de Bohr

Hemos visto que el modelo del átomo dado por Rutherford no era estable ni explicaba los espectros. En 1913, el físico danés Niels Bohr formuló una teoría acerca de la estructura del átomo, por la que recibió el premio Nobel en 1922. Hoy, esta teoría está superada, pero por su importancia, y porque sirvió de base para el desarrollo posterior del conocimiento del átomo, la vamos a estudiar con cierto detalle.

Bohr basó su teoría en los siguientes postulados:

- 1.- El electrón puede girar alrededor del núcleo en determinadas órbitas estables circulares, en las que no se emite energía.
- 2.- Solamente son estables aquellas órbitas en las que el momento cinético o angular del electrón sea un múltiplo entero de $h/2\pi$, es decir:

$$I\omega = rmv = n\frac{h}{2\pi}$$

siendo n un número natural, h , la constante de Planck, I , el momento de inercia del electrón respecto al centro de giro, m , su masa, ω , su velocidad angular, v , su velocidad, y r el radio de la órbita.

- 3.- Al pasar de una órbita a otra, el electrón emite o absorbe energía de forma cuantizada, es decir, en forma de fotón, siendo la diferencia de energías entre ambas órbitas:

$$\Delta E = h\nu$$

Cuando el electrón pasa a una órbita de mayor energía, absorberá energía radiante, y la emitirá en caso contrario.

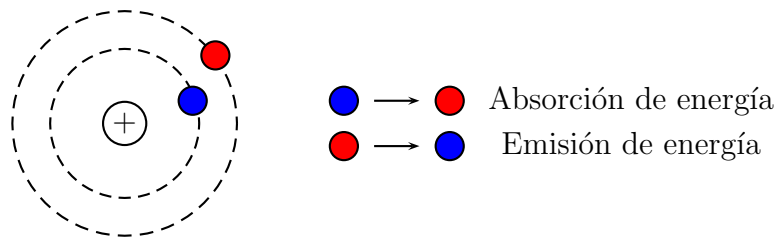


Figura 16: Absorción y emisión de energía

El postulado más discutido fue el segundo, y quedó aclarado con la ecuación de L. de Broglie (posterior a las hipótesis de Bohr). El electrón del átomo de hidrógeno lleva asociada una onda, que se supone estacionaria. Dicha onda será estacionaria cuando su longitud de onda cumpla la relación $2\pi r = n\lambda$. Teniendo en cuenta la ecuación de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} \Rightarrow 2\pi r = n\frac{h}{p} \quad \text{tendremos que} \quad rmv = n\frac{h}{2\pi}$$

$$m\omega r^2 = n\frac{h}{2\pi} \quad \text{es decir:} \quad I\omega = n\frac{h}{2\pi}$$

lo que constituye el segundo postulado de Bohr.



Figura 17: Órbitas posible y no posible

Si la teoría de Bohr es válida, será capaz de interpretar los hechos experimentales y, por tanto, podremos obtener a partir de ella la expresión matemática obtenida por Balmer para los espectros atómicos.

Bohr aplica la mecánica de Newton al movimiento del electrón y considera que (al igual que Rutherford) la atracción electrostática entre el núcleo y el electrón es la fuerza centrípeta, que hace al electrón girar en su órbita.

Aplicando estas consideraciones, y el 2º postulado de Bohr, tendremos:

$$\frac{KZe^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow (*)rmv^2 = KZe^2 \quad \text{y} \quad rmv = \frac{nh}{2\pi}$$

$$\frac{rmv^2}{rmv} = v = \frac{KZe^2}{nh/2\pi} = \frac{2\pi KZe^2}{nh}$$

Como puede verse, la velocidad del electrón en una órbita está cuantizada (depende inversamente de un número natural, n).

Sustituyendo la anterior expresión de la velocidad en (*), y despejando r, tendremos:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 Z K e^2 m}$$

Como puede verse, el radio también está cuantizado.

Vamos a calcular ahora la energía del electrón en cualquier órbita. Dicha energía será la suma de la energía cinética, $E_c = 1/2 mv^2$ y potencial, $U = -KZe^2/r$. Sustituyendo los valores anteriormente obtenidos para r y v, tendremos:

$$E = \frac{1}{2} m \frac{4\pi^2 K^2 Z^2 e^4}{n^2 h^2} - \frac{KZe^2 4\pi^2 KZe^2 m}{n^2 h^2}$$

$$E = -\frac{1}{2} m \frac{4\pi^2 K^2 Z^2 e^4}{n^2 h^2} = \frac{-m 2\pi^2 K^2 Z^2 e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) = -A \frac{1}{n^2}$$

siendo A una constante. Aplicando este valor de la energía al tercer postulado de Bohr, tendremos:

$$\Delta E = h\nu = -\frac{A}{n_2^2} - \frac{A}{n_1^2} = A \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Teniendo en cuenta, además, que $\nu = c/\lambda = 1/\lambda \cdot c = \bar{\nu} \cdot c$, podremos poner:

$$\bar{\nu} = \frac{A}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

coincidiendo el valor A/hc con la constante de Rydberg, R_H . Por tanto:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

lo que constituye la expresión obtenida de forma empírica por Balmer.

Si sustituimos los valores de $K = 9 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-2}$, $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, $|e^-| = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, $z = 1$ (átomo de H) y $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ en R_H , tendremos:

$$R_H = \frac{A}{hc} = \frac{2\pi^2 K^2 Z^2 e^4 m}{ch^3} = 109678 \text{ cm}^{-1}$$

Por tanto, el radio de giro, la velocidad y la energía del electrón quedan determinados en función de un número cuántico n . La órbita de nivel más bajo será aquella en que $n = 1$.

La teoría de Bohr fue aplicada al átomo de hidrógeno y constituyó todo un éxito. Su extensión a átomos con más electrones resultó más complicado.

También ha podido aplicarse la teoría de Bohr a iones con el mismo número de electrones que el hidrógeno: He^+ , Li^{2+} , Be^{3+}

Fallos del modelo de Bohr:

Aunque este modelo justificó espectacularmente la fórmula de Balmer, pronto surgieron dificultades. Una de ellas fue que la constante de Rydberg no era la misma para todos los hidrogeniones. Otra, fue que, al estudiarse con métodos más precisos el espectro del hidrógeno, se observaban rayas que este modelo no podía explicar.

Modelo atómico de Bohr-Sommerfeld

Fue Sommerfeld el que introdujo unas ligeras modificaciones a la teoría de Bohr, para subsanar los fallos de ésta.

Así, pensó que no era el electrón el que giraba alrededor del núcleo, sino que ambos giraban alrededor del centro de masas del sistema. Con esto, la constante de Rydberg deja de serlo para todos los hidrogeniones, si bien, las diferencias son extremadamente pequeñas.

La segunda modificación de Sommerfeld a la teoría de Bohr se hizo necesaria al estudiar más detalladamente el espectro del hidrógeno, empleando para ello espectroscopios de mayor poder de resolución. Esto permitió observar que algunas rayas espectrales se desdoblán.

Admitió que las “órbitas permitidas” de Bohr eran, en realidad, órbitas muy próximas, y que las trayectorias dejaban de ser circulares para convertirse, algunas de ellas, en elípticas. Así, pensó que cada nivel de energía dado por el número cuántico n , podía tener varios subniveles de energía, e introduce el número cuántico secundario l o azimutal.

Los valores que puede tomar este número azimutal van desde 0 hasta $n-1$ y están relacionados con el subnivel energético o tipo de órbitas (posteriormente orbitales/forma del orbital).

De esta forma, tendremos para los niveles energéticos $n = 1$, $n = 2$ y $n = 3$:

$$n = 1 \{ l = 0 \text{ (s)} \}$$

$$n = 2 \begin{cases} l = 0 (s) \\ l = 1 (p) \end{cases}$$

$$n = 3 \begin{cases} l = 0 (s) \\ l = 1 (p) \\ l = 2 (d) \end{cases}$$

Efecto Zeeman

Cuando se obtiene el espectro del hidrógeno en presencia de un campo magnético, se observa un desdoblamiento de las rayas. Este fenómeno no podía ser explicado con los dos números cuánticos n y l que habían sido utilizados en el modelo anterior.

El electrón girando se comporta como si fuera un imán. Si lo sometemos a un campo magnético externo, se produce una interacción entre los campos, originándose distintos estados energéticos que deben ser cuantizados. Así pues, las rayas del espectro se desdoblan en tres, cinco o siete.

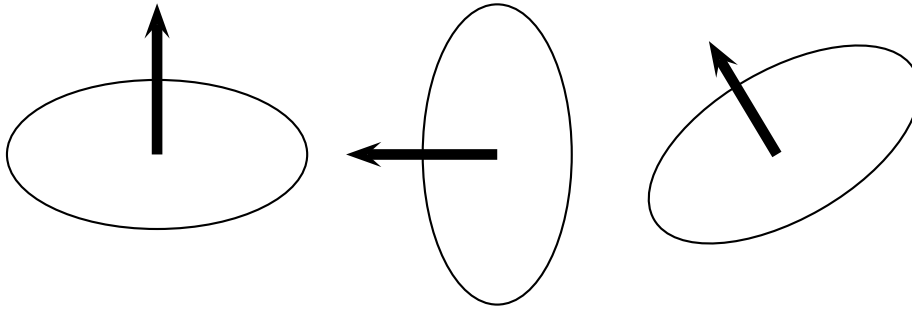


Figura 18: Momentos magnéticos

Este efecto del campo magnético sobre la radiación emitida se llama efecto Zeeman, y supone la introducción de un tercer número cuántico (número cuántico magnético, representado por la letra m). El número cuántico m estará, pues, relacionado con la orientación espacial de las órbitas.

El número de valores que puede tomar este número cuántico es $2l + 1$, y toma todos los valores enteros comprendidos entre $+l$ y $-l$

$$n = 1 \begin{cases} l = 0 (1s) & m = 0 \end{cases}$$

$$n = 2 \begin{cases} l = 0 (2s) & m = 0 \\ l = 1 (2p) & m = -1, 0, 1 \end{cases}$$

$$n = 3 \begin{cases} l = 0 (3s) & m = 0 \\ l = 1 (3p) & m = -1, 0, 1 \\ l = 2 (3d) & m = -2, -1, 0, 1, 2 \end{cases}$$

El spin

La observación más perfecta y precisa de las rayas espectrales permite ver que cada una de ellas se desdobla en otras dos. Este hecho fue descubierto en 1923 por Goudsmit y Uhlenbeck, y se atribuyó a que el electrón gira sobre sí mismo, bien en el sentido de las agujas del reloj, o bien en sentido contrario.

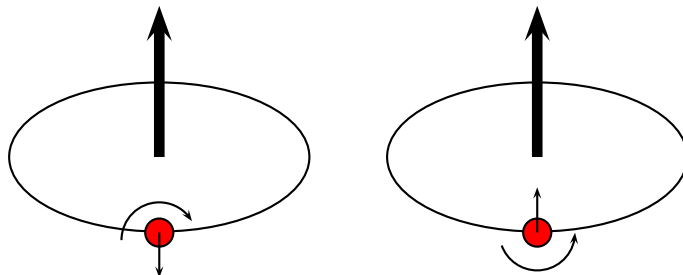


Figura 19: el spin del electrón

Estas energías, también cuantizadas, obligan a introducir otro número cuántico (de *spin*), representado por la letra s y cuyos valores son $+1/2$ y $-1/2$, para cada valor de m .

Si no actúa campo magnético externo, los números cuánticos m y s no contribuyen a la definición del estado energético.

Mecánica ondulatoria o cuántica

La teoría de Bohr-Sommerfeld explicaba bien el espectro del hidrógeno, pero no el de los átomos más pesados, ni tampoco podía explicar el carácter dirigido de los enlaces. Resultaba, además, contradictorio, que se mezclasen principios de la mecánica clásica con otros como la teoría cuántica de Planck.

Todo esto, mas las objeciones hechas posteriormente por Heisenberg, supuso una dificultad para el modelo de Bohr.

Así, hacia 1920 surge una segunda etapa en el estudio de la estructura extranuclear del átomo: la mecánica ondulatoria.

Según ésta, el electrón no puede estar confinado en una determinada capa, lleva una onda asociada en su movimiento, y su posición dentro de un espacio, obedece a una ecuación matemática, cuyas soluciones nos fijarán la probabilidad de encontrar el electrón.

Principio de incertidumbre de Heisenberg

Para poder establecer una experiencia cualquiera en un sistema macroscópico, el observador debe actuar sobre el sistema: calentándolo, iluminándolo, . . . en general, perturbándolo. Así, el sistema observado cambia y el observador mide el cambio.

Pero en los sistemas microscópicos (como las partículas) no suceden las cosas de una forma tan sencilla. Suponiendo que tuviéramos un instrumento óptico tan potente que nos permitiera obtener imágenes de un electrón, a pesar de su pequeñez, al iluminarlo para formar la imagen, un fotón de la radiación chocaría contra el electrón. Esto nos permitiría

conocer la posición del electrón, pero el intercambio de energía entre éste y el fotón haría que la cantidad de movimiento fuera diferente a la que tuviera antes del choque.

Para que un electrón produzca una línea de un espectro y facilite una cierta información, hay que excitarlo, comunicándole una cierta cantidad de energía, y la información que proporciona corresponde al estado excitado, no al existente antes de la intervención.

El modelo de Bohr-Sommerfeld es, por esto, inviable. Esto hizo a Heisenberg enunciar el principio que lleva su nombre, y que dice así: “ Es imposible, en principio, determinar simultáneamente y con toda precisión, la velocidad y la posición de una partícula como el electrón, por lo que no es posible describir exactamente su movimiento”.

Postuló, además, que los errores o incertidumbres en la determinación de la posición de una partícula y de su cantidad de movimiento están relacionadas por la expresión:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Ecuación de ondas

La mecánica ondulatoria desarrollada por Heisenberg, Dirac y Schrödinger (los tres premios Nobel) se basa en el concepto onda-corpúsculo, de L. de Broglie, en ecuaciones matemáticas y en ideas cuánticas.

En ella no se puede hablar del electrón recorriendo una órbita de radio determinado y con una velocidad dada. Hay que pensar en la probabilidad de encontrar el electrón, en un instante dado, en una posición del espacio definida por sus coordenadas. La carga del electrón se encuentra formando una nube con una densidad electrónica no uniforme.

De esta forma, los diversos electrones de un mismo átomo se encuentran en estados físicos distintos, llamados orbitales, de los que se pueden conocer algunas de sus magnitudes físicas, como su energía, su momento cinético, su spin, su momento magnético, e, incluso, la forma geométrica de la citada nube de carga.

La mecánica ondulatoria de Schrödinger consiste en el empleo de una ecuación matemática, introducida sin demostración, y aplicable a las energías de los electrones. Así, se obtiene la probabilidad de que el electrón esté en una posición determinada. La ecuación de onda es:

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

donde:

$$\nabla^2\psi = \frac{\partial\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial\psi}{\partial z^2}$$

siendo m la masa del electrón, h , la constante de Planck, E , la energía total del sistema, V , la energía potencial y ψ una función de ondas o amplitud de vibración de una onda estacionaria.

ψ^2 representa la probabilidad de que el electrón se encuentre en un elemento de volumen dado.

Las incógnitas que se hallan son ψ y E . La solución de ψ , así como la de E , depende de ciertos números enteros (números cuánticos). De esta forma, podemos decir que la energía está cuantizada. La solución de ψ no da la posición ni la velocidad del electrón (lo

cual entraría en contradicción con el principio de incertidumbre). Su cuadrado, ψ^2 nos da la probabilidad de encontrar el electrón en una determinada zona del espacio. El conocimiento es, por tanto, probabilístico.

Así, la función de onda para $n = 1$ tiene $l = 0$, $m = 0$ y se llama orbital s. De esta forma:

$$\begin{aligned}
 n = 1 & \{ l = 0 (1s) \quad m = 0 \\
 n = 2 & \left\{ \begin{array}{l} l = 0 (2s) \quad m = 0 \\ l = 1 (2p) \quad \left\{ \begin{array}{l} m = -1 (2p_x) \\ m = 0 (2p_y) \\ m = 1 (2p_z) \end{array} \right. \end{array} \right. \\
 n = 3 & \left\{ \begin{array}{l} l = 0 (3s) \quad m = 0 \\ l = 1 (3p) \quad \left\{ \begin{array}{l} m = -1 (3p_x) \\ m = 0 (3p_y) \\ m = 1 (3p_z) \end{array} \right. \\ l = 2 (3d) \quad \left\{ \begin{array}{l} m = -2 (3d_{xy}) \\ m = -1 (3d_{yz}) \\ m = 0 (3d_{xz}) \\ m = 1 (3d_{x^2-y^2}) \\ m = 2 (3d_{z^2}) \end{array} \right. \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

La ecuación de Schrödinger nos da las probabilidades siguientes:

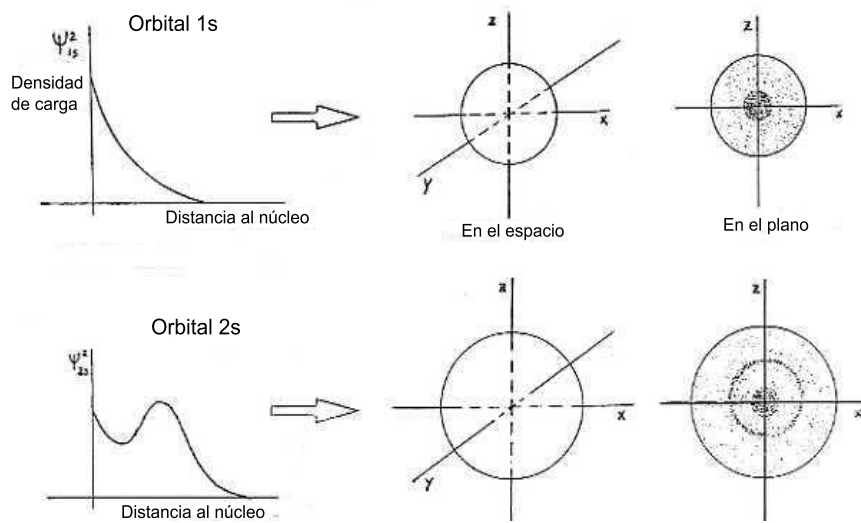


Figura 20: Orbitales 1 s y 2s

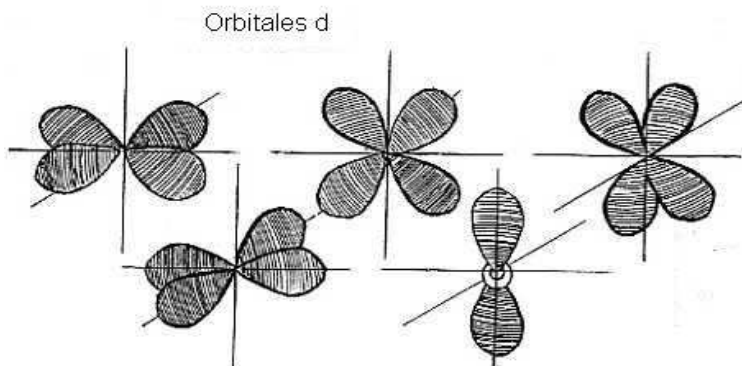
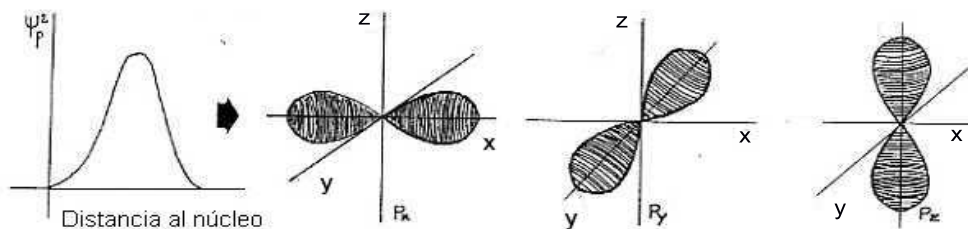


Figura 21: Orbitales p y d

El orbital 2s tiene también simetría esférica, mayor que el 1s y una distribución de carga máxima junto al núcleo, para decrecer y presentar un máximo intermedio, disminuyendo luego uniformemente.

Todos los orbitales s tienen simetría esférica, aumentando su volumen al aumentar el número cuántico principal.

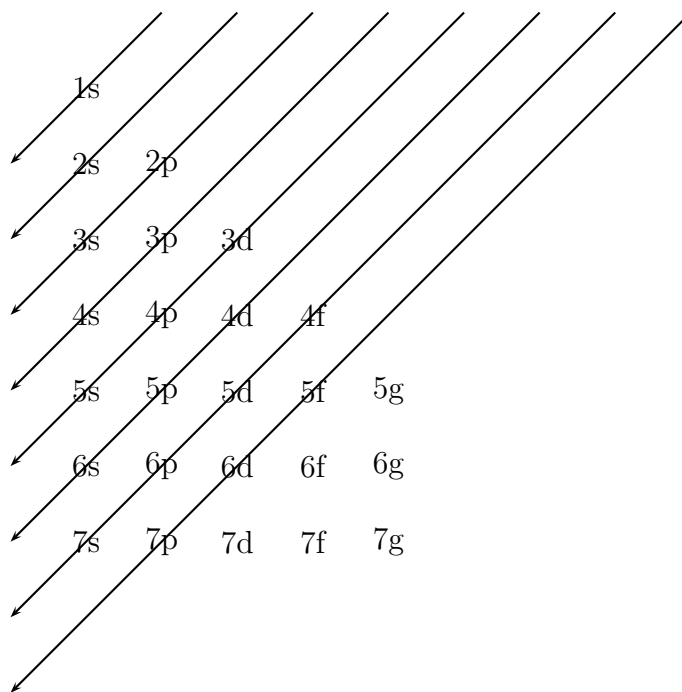
Comparación del modelo de Bohr-Sommerfeld con la mecánica ondulatoria

- 1.- La órbita de Bohr es plana, mientras que la nube de carga es tridimensional y representa la forma de una densidad de probabilidad.
- 2.- La imagen de los electrones dando vueltas alrededor del núcleo es sustituida por distribuciones de probabilidad.
- 3.- Los números cuánticos en el modelo de Bohr-Sommerfeld son postulados y se dan para justificar hechos experimentales. En la ecuación de ondas, n , l y m son parámetros necesarios para resolver la ecuación.
- 4.- Las órbitas son sustituidas por orbitales, que son las soluciones físicas de la ecuación de ondas.

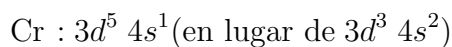
Estructura electrónica y sistema periódico

En los elementos que forman el sistema periódico, el modo en que se va colocando el electrón diferenciador en los distintos orbitales viene regido por tres principios:

- 1.- Principio de exclusión de Pauli: Wolfgang Pauli, premio Nobel de Física en 1924, formuló un principio que lleva su nombre y que permite comprender el comportamiento de los electrones extranucleares del átomo: “Dos electrones de un átomo no pueden tener el mismo estado energético” o, lo que es lo mismo, “Dos electrones de un átomo no pueden tener sus cuatro números cuánticos iguales”
- 2.- Principio de la mínima energía: Este principio establece que los electrones se distribuyen ocupando los orbitales de menor a mayor energía. Podemos ver este orden en el siguiente gráfico:



Aunque existen varias anomalías. Por ejemplo: Cr y Cu



- 3.- Principio de la máxima multiplicidad o regla de Hund: Fue enunciada por Hund en 1927 y dice: “Los electrones ocupan los orbitales de la misma energía de forma tal que el número de electrones desapareados resulte máximo