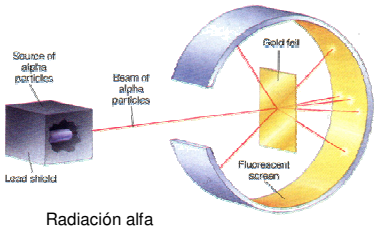
Tema 2: Estructura atómica (I): Estructura nuclear del átomo

2.1 Primeros modelos atómicos
2.2 Isótopos
2.3 Radiación y materia: propiedades ondulatorias de la radiación
2.4 Radiación y materia: propiedades corpusculares de la radiación
2.5 El modelo de Bohr
2.6 Dualidad onda-corpúsculo
2.7 Principio de incertidumbre de Heisenberg

Primeros experimentos sobre la estructura atómica

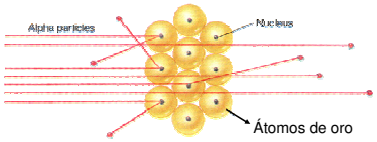


Experimento de Rutherford/Geiger y Marsden

Resultados:

- La mayor parte de las partículas alfa atravesaban la lámina sin desviarse
- Una de cada 20000 se desviaba mucho o rebotaba en la misma dirección de la que había llegado

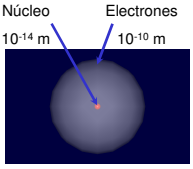
Radiación alfa



Modelo de Rutherford (1911)

A partir de los hallazgos del experimento de Geiger y Marsden...

- Casi el 100% de la masa atómica (protones y neutrones) del átomo se encuentra en el núcleo
- El núcleo ocupa un volumen muy pequeño comparado con el volumen ocupado por los electrones
- El núcleo concentra la carga positiva (protones).
- El conjunto del átomo es eléctricamente neutro



Número atómico y número de masa

•Número Atómico, Z = número de protones en el núcleo = número de electrones en el átomo (neutralidad del átomo)

Las propiedades químicas de un elemento dependen de Z

Algunos números atómicos (Z_H=1, Z_C=6, Z_O=8, …, Z ≈ 100)

•Número de masa, A = número de protones y neutrones en el núcleo

Normalmente se expresa en unidades de la masa de un protón (aprox. 1 u.m.a.)

Número atómico y elementos químicos

Un elemento químico viene definido por su número atómico porque éste determina el número de electrones que tienen sus átomos

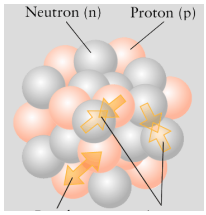
↓

El número de electrones determina la estructura electrónica

↓

La estructura electrónica determina las propiedades químicas del elemento

2.2 Isótopos

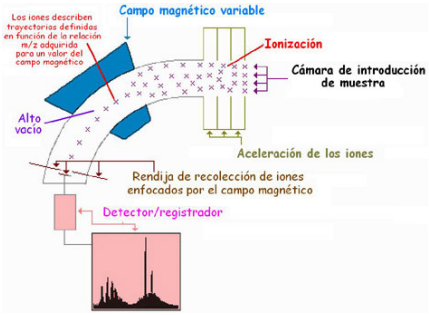


Representación de un núclido: núcleo específico con un número determinado de protones y neutrones:

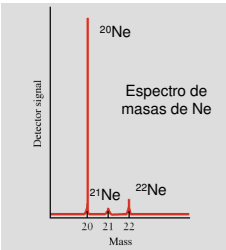
$^{A}_{Z}X$ ← Símbolo del elemento

Ej: $^{12}_{6}C$ ó $^{258}_{92}U$

Determinación de la masa atómica: espectrometría de masas



•Isótopos = Átomos con el mismo valor de Z y distinta masa atómica, A, es decir, con el mismo número de protones (y electrones) y distinto número de neutrones.

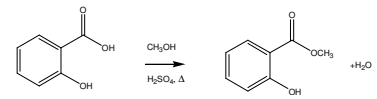


Elemento	Símbolo	Z	A	Abundancia %
Hidrógeno	^{1}H	1	1	99.985
Deuterio	^{2}H o D	1	2	0.015
Tritio	^{3}H o T	1	3	(radioactivo)
Carbono-12	^{12}C	6	12	98.90
Carbono-13	^{13}C	6	13	1.10
Oxígeno-16	^{16}O	8	16	99.76

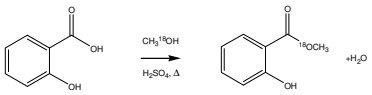
Los isótopos de un mismo elemento tienen las mismas propiedades químicas

Marcaje isotópico

• Determinación del mecanismo de una reacción química/bioquímica



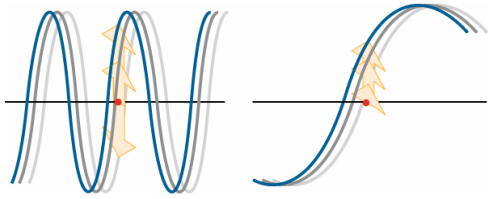
Ácido salicílico — Salicilato de metilo



2.3 Relaciones entre longitud de onda λ, frecuencia ν, y periodo *T* de una onda electromagnética

$\lambda = C\,T$ $\qquad$ $\nu = 1/T$

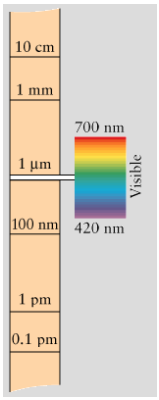
$\lambda \times \nu = C$ $\qquad$ $(C = 3.00 \times 10^8\ m\ s^{-1})$



Longitud de onda pequeña
Alta frecuencia

Longitud de onda larga
Baja frecuencia

El espectro electromagnético



Ondas de Radio

Microondas

Infrarrojo

Ultravioleta

Rayos X

Rayos γ

Importancia de la interacción entre radiación y materia en Química

❶ Avance en el conocimiento histórico de la estructura atómica
❷ Técnicas experimentales actuales de determinación de la estructura molecular

ESPECTROSCOPÍA
(absorción/emisión de energía)

DIFRACCIÓN
(NO absorción/emisión de energía)

Difracción y técnicas de difracción

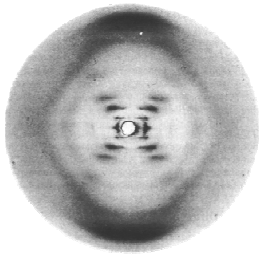
Para que aparezca patrón de difracción la distancia entre las rendijas ha de ser del orden de la longitud de onda de la radiación utilizada

Para obtener información de la estructura atómica y molecular en química necesitamos longitudes de onda del orden de los tamaños típicos atómicos y de las distancias de enlace:

~ 1 Å (= 10^{-10} m)

Difracción de rayos X | Difracción de electrones | Difracción de neutrones

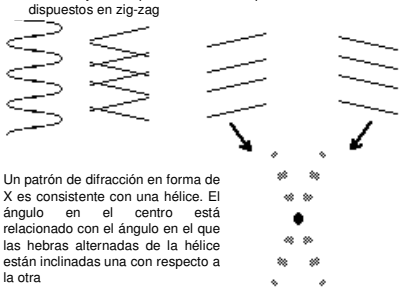
Patrón de difracción de rayos X de la molécula de ADN



Patrón de difracción de la molécula de ADN (2)

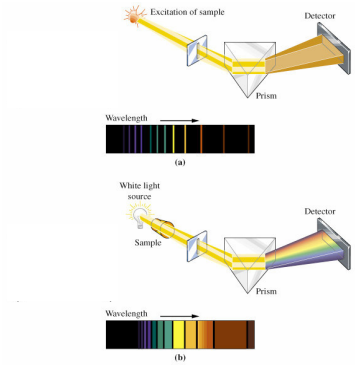
vVisto desde un lado una hélice se puede visualizar como un conjunto de planos dispuestos en zig-zag

vLa disposición en zig-zag produce manchas separadas en el patrón de difracción

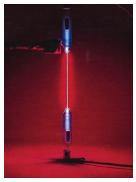


Un patrón de difracción en forma de X es consistente con una hélice. El ángulo en el centro está relacionado con el ángulo en el que las hebras alternadas de la hélice están inclinadas una con respecto a la otra

2.4 Espectroscopía de emisión y absorción

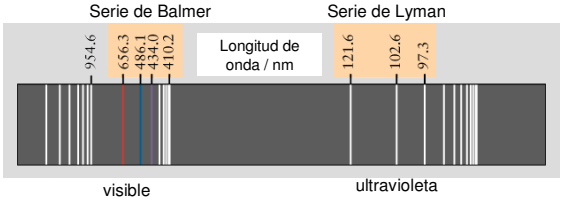


Espectros atómicos



Los espectros de emisión de los elementos son discontinuos, contienen líneas discretas a longitudes de onda definidas y específicas de cada elemento

Espectro de emisión del hidrógeno:



La ecuación de Balmer

Experimentalmente (1885) se comprobó que las líneas de la serie de Balmer del espectro de emisión del hidrógeno aparecen a frecuencias que cumplen la ecuación:

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

Donde *n* es un número entero mayor que 2 y *R* es la cte de Rydberg

n = 3 → Frecuencia de la línea roja

n = 4 → Frecuencia de la línea azul-verdosa, etc...

Otros espectros atómicos

• Otras series del espectro del hidrógeno y otros elementos aparecen a frecuencias que cumplen relaciones matemáticas similares (aunque más complejas) a la ecuación de Balmer

• Los espectros atómicos se han utilizado desde su descubrimiento para detectar elementos (por ejemplo en las estrellas) e incluso algunos elementos como el cesio y el rubidio fueron descubiertos por su espectro de emisión

Espectrofotómetro de absorción atómica

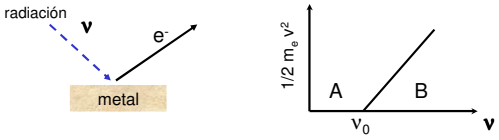
El efecto fotoeléctrico

Heinrich Hertz (1888):

➢Cuando se ilumina la superficie de un metal con radiación electromagnética se observa el desprendimiento de electrones

➢ La energía cinética de los electrones depende de la frecuencia y no de la intensidad de la radiación.

➢ Esto sólo ocurre si la frecuencia de la radiación supera cierta frecuencia umbral ν_0, para frecuencias inferiores no se detectan electrones por muy intensa que sea la radiación



Teoría cuántica de Planck-Einstein

Antecedentes

A finales del siglo XIX, una serie de observaciones experimentales no podían ser explicadas con las teorías clásicas (Maxwell, Newton):

- Los espectros discontinuos de los elementos
- El efecto fotoeléctrico
- La radiación del "cuerpo negro"
- Los calores específicos de los sólidos

Planck

➢ En 1900 Max Planck sugirió que la energía se acumula en un sistema en forma de pequeños *cuantos* de energía, es discontinua

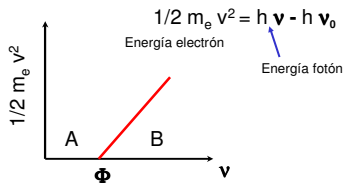
➢ La energía de estos cuantos depende de la frecuencia y es

$$E = h\,\nu$$ Ecuación de Planck

Constante de Planck: h = 6.62607 x 10^{-34} J s

Einstein

➢ En 1905 Albert Einstein explicó el efecto fotoeléctrico asumiendo que la energía de la radiación electromagnética también está *cuantizada,* esto es, repartida en pequeños "corpúsculos", cuya energía viene dada por la ecuación de Planck



2.5 El modelo atómico de Bohr.

❁ En 1913 Niels Bohr utilizó la teoría cuántica de Planck-Einstein para proponer un modelo de átomo que explicaba las líneas que aparecen en el espectro de emisión del átomo de hidrógeno.

Postulados del Modelo de Bohr

1. El electrón se mueve en órbita circular alrededor del núcleo como un planeta orbitando alrededor del sol.
2. No todas las órbitas son permitidas. Sólo aquellas para las que el momento angular ($\sigma = pr = mvr$) es un múltiplo entero de $h/2\pi$
3. El electrón puede pasar de una órbita permitida a otra absorbiendo/emitiendo un fotón

Postulado 2: mvr=n h/(2π)

Fuerza de atracción coulombica = fuerza centrífuga

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = m\frac{v^2}{r}$$

Nota: la fuerza coulombica decae como la de la gravitación

$$\Rightarrow v = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 n(h/2\pi)}$$

$$\Rightarrow E = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{1}{2}mv^2$$

$$E = -R_H \frac{1}{n^2}$$

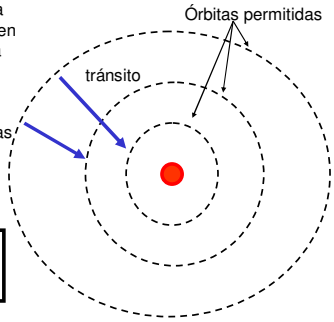
n es un número cuántico, sólo puede tomar valores definidos, en este caso enteros

n = 1, 2, 3.....

Estados permitidos y tránsitos eléctronicos

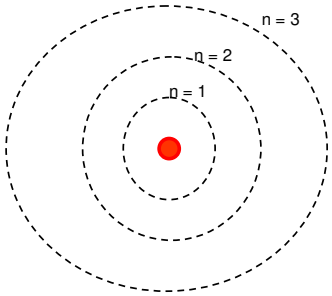
- El modelo de Bohr implica que el átomo no puede estar en cualquier estado de energía
- El átomo sólo puede absorber, emitir fotones por tránsitos entre estados (órbitas permitidas)

Eso explicaría la aparición de líneas a frecuencias fijas en los espectros



La energía de las órbitas de Bohr (2)

Nota: por convenio, la energía de un electrón orbitando el núcleo es negativa y tanto más negativa cuánto más cerca esté del núcleo. Para la primera órbita (n=1) la energía es la más pequeña (más grande en valor absoluto). Cuando el electrón se separa completamente del núcleo (n infinito) la energía es cero.



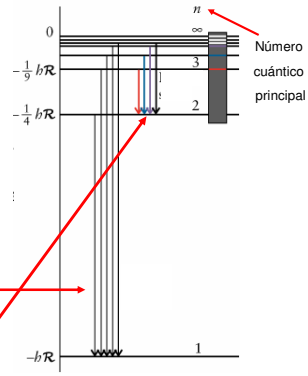
La expresión de la energía en función del número cuántico principal proporciona una explicación de las líneas que aparecen en el espectro de emisión del hidrógeno

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

(*R:* constante de Rydberg)

$n_1 = 1$ → Serie de Lyman

$n_1 = 2$ → Serie de Balmer



Resumiendo el modelo de Bohr

Éxitos:
-En el hidrógeno, se obtienen los niveles energéticos correctos
-Permitió identificar líneas debido a cationes de helio en estrellas
-Energía cinética =-1/2 Energía potencial (comprobación del teorema del virial)

Fallos:
-En realidad, el electrón no esta limitado a una órbita circular
-no se puede aplicar la mecánica clásica durante los saltos a otra órbita
-electrón en movimiento circular emitiría una radiación que frenaría el electrón y se saldría de su órbita
-determinista (posición y velocidad extrapolables en todo momento)
-Falla en otros átomos

Ampliaciones del modelo:
Sommerfeld considera orbitales elípticas y predice los números cuánticos magnéticos

2.6 Dualidad onda-corpúsculo

- La explicación del efecto fotoeléctrico mostraba que la radiación electromagnética tiene una doble naturaleza de onda y corpúsculo

¿Tienen las partículas de materia también doble naturaleza de onda y corpúsculo?

En 1924 Luis De Broglie propuso esa posibilidad

Los fotones

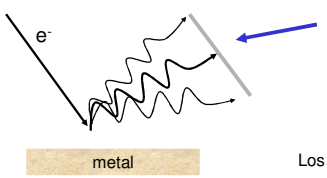
- Los "corpúsculos" de radiación electromagnética descubiertos por Einstein fueron denominados fotones

Ejercicio 2.1. Un láser emite luz a una longitud de onda de 568 nm y con una potencia de 350 W. ¿Cuántos fotones emite por segundo? R:1.00x10^{21} fotones

Ejercicio 2.2. El láser del ejercicio anterior ilumina una lámina de oro provocando una corriente eléctrica. Si el oro tiene una frecuencia umbral de 5x10^{14} s^{-1}, ¿Cuántos electrones se desprenden por segundo? ¿Qué velocidad tienen esos electrones? R: 1.00x10^{21} electrones;v=2.01x10^{5} ms^{-1}

El experimento de Davidson y Germer (1925)

"iluminaron" con un haz de electrones una lámina de metal:



Aparición de un patrón de difracción

Los electrones, y por extensión todas las partículas de masa pequeña presentan características de onda

Argumento y ecuación de De Broglie

Ecuación de Planck:

$E = h\nu$

(energía de un fotón)

Ecuación de Einstein:

$E = m c^2$

(c → velocidad de la luz)

$h\nu = m c^2$

1/Longitud de onda

Momento lineal

$h\nu/c = m c = p$

$\lambda = h / p$

Argumento y ecuación de De Broglie (2)

- De Broglie propuso que esta relación era válida también para una partícula de materia y no sólo para un fotón

$$\lambda = h / p$$

Ejercicio 2.3. En el experimento de Davidson y Germer, ¿a qué velocidad tuvieron que acelerar el haz de electrones para conseguir patrón de difracción si la separación entre átomos de metal es de aproximadamente 1 Å?

De Broglie propone:
La onda asociada al electrón en el modelo semiclásico de Bohr debe tener la misma amplitud en un punto y en este mismo punto al cumplir el electrón una vuelta (onda estacionaria).

$$n\lambda = 2\pi r$$

$$DeBroglie \Rightarrow n\frac{h}{p} = 2\pi r$$

$$\Rightarrow mvr = n\frac{h}{2\pi}$$

Considerar que la onda asociada al electrón es estacionaria permite obtener el segundo postulado de Bohr.

2.7 Principio de incertidumbre de Heisenberg

Indicios:

1. Las partículas de materia tienen una doble naturaleza de corpúsculo y onda. ¿Hasta qué punto tiene sentido definir una posición y una velocidad para lo que es una onda?
2. La medición de la posición y velocidad de una partícula implica interaccionar con dicha partícula (por ejemplo con un fotón de luz). Para partículas muy pequeñas ello implicaría una indeterminación en la medición de su posición

Formulación del principio de incertidumbre

Heisenberg (1927): “Es imposible conocer la posición y el momento lineal de una partícula simultáneamente”

$$\Delta p \times \Delta x \approx h \approx 10^{-34}\ J\ s^{-1}$$

Incertidumbre en el momento

Incertidumbre en la posición