

# MODELO ATÓMICO

Se han descubierto aproximadamente algo más de 100 elementos distintos. Cada uno de ellos está caracterizado por un átomo que contiene un número de protones  $Z$ , un número igual de electrones y un número de neutrones  $N$ .

$Z \equiv$  Número atómico

Ejemplos: Hidrógeno (H)  $\Rightarrow Z=1$

helio (He)  $\Rightarrow Z=2$

litio (Li)  $\Rightarrow Z=3$

⋮

Masa átomo  $\approx$  Masa núcleo. Núcleo es muy pequeño y contiene protones

Radio nuclear comprendido entre 1 y 10 fm  
(1 fm =  $10^{-15}$  m)

"Tamaño" del átomo: distancia entre núcleo y electrones  
 $\approx 0,1 \text{ nm} = 10^5 \text{ fm}$

Propiedades físicas y químicas de un elemento  $\Rightarrow$  dependen esencialmente del número y distribución de los electrones

(2)

Protón:  $+e \Rightarrow +Ze$  (carga total)

Electrón:  $-e$

Igual número de protones y electrones en átomo  $\Rightarrow$  eléctricamente neutros. Iones: átomos que pierden o ganan uno o más electrones.

## Espectros atómicos

A comienzos del siglo XX: numerosos datos sobre la emisión luminosa de los átomos de un gas excitados por una descarga eléctrica. La luz emitida aparece como serie discreta de líneas de distintos colores o longitudes de onda.

Longitudes de onda de líneas espectrales pueden determinarse exactamente. Búsqueda de regularidades de los espectros.

(1884, J. Balmer)  $\Rightarrow$  Rayas del espectro visible del H

$$\lambda = (364,6 \text{ nm}) \frac{m^2}{m^2 - 4}, \quad m = 3, 4, 5, \dots$$

Fórmula más general para espectros de otros elementos:  
Fórmula de Rydberg-Ritz

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

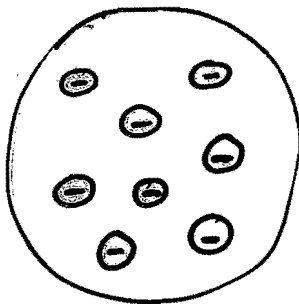
$n_1, n_2 \equiv n^{\text{os}}$  enteros con  $n_1 > n_2$

$R \equiv$  constante de Rydberg. La misma para todas las series espectrales del mismo elemento. Varía muy poco de un elemento a otro.

$$R_H = 1,096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Se han realizado muchos intentos para proponer un modelo de átomo compatible con los espectros observados.

### Modelo de Thompson



Electrones confinados en el interior de la carga positiva como "semillas dentro de una sandía"

Modelo donde los electrones negativos están incluidos en un fluido de carga positiva.

Teoría clásica del electromagnetismo: carga oscilante de frecuencia  $f$  irradia energía de esta frecuencia.

Thomson intentó hallar configuraciones estables con modos normales de vibración de frecuencias iguales a las del espectro del átomo.

Thomson NO fue capaz de reproducir las frecuencias observadas de cualquier átomo.

Modelo de Thompson fue descalificado por experimentos de H. W. Geiger y E. Marsden bajo la supervisión de E. Rutherford (1910)

Experimento: Dispersión de partículas alfa (carga positiva) emitidas por radio radiactivo por los átomos de una lámina de oro.

Dispersión observada para ángulos grandes NO podría explicarse por un modelo de átomo donde la carga positiva estuviera distribuida en toda su dimensión atómica ( $\sim 0,1 \text{ nm}$  de diámetro)

Conclusión: carga positiva y la mayor parte de la masa se concentran en una región muy pequeña  $\Rightarrow$  núcleo de diámetro del orden de  $10^{-6} \text{ nm}$

Modelo de Rutherford: Electrones se mueven en órbitas alrededor del núcleo del mismo modo que lo hacen los planetas alrededor del Sol

Electrones están en el exterior del núcleo. No "caen" al núcleo por fuerza eléctrica atractiva gracias a su movimiento orbital.

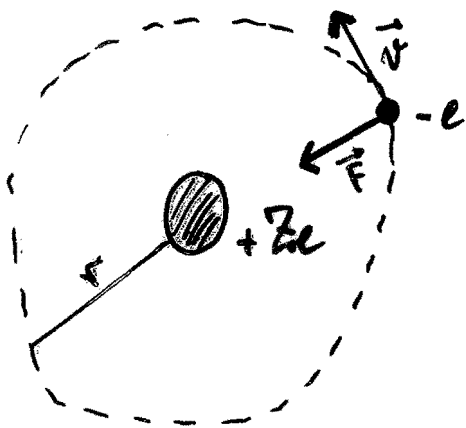
## Modelo de Bohr del átomo de hidrógeno

(1913) Niels Bohr  $\Rightarrow$  Modelo para átomo de hidrógeno

Dificultades de modelo de Rutherford: Electrón acelerado en la órbita radia energía  $\Rightarrow$  radio de la órbita disminuye de modo que se transfiere energía en forma de radiación al exterior  $\Rightarrow$  electrón cae sobre el núcleo (??)

Conclusión errónea: electrones se precipitan hacia el núcleo y los elementos emiten radiación electromagnética

Modelo de Bohr: Atracción de Coulomb entre  $e^-$  y  $+Ze$



Órbitas circulares o elípticas.

Bohr eligió órbitas circulares por sencillez

Energía potencial  $U$

$$U = \frac{K q_1 q_2}{r} = \frac{K (Ze) (-e)}{r}$$

$$= -K \frac{Ze^2}{r}$$

$K \equiv$  de de Coulomb

6

E. cinética  $E_c \Rightarrow F_{\text{Coulomb}} = m a_{\text{centrípeta}}$

$$\frac{kZe^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \Rightarrow E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{kZe^2}{r}$$

Energía total

$$\begin{aligned} E = E_c + U &= \frac{1}{2} \frac{kZe^2}{r} - \frac{kZe^2}{r} \\ &= -\frac{1}{2} \frac{kZe^2}{r} \end{aligned}$$

Estabilidad mecánica pero sigue habiendo "colapso" del átomo por radiación...

Postulados de Bohr

① sólo se permiten ciertas órbitas (estados estacionarios).  
En dichas órbitas el electrón NO emite energía

② Relación entre frecuencia  $f$  de radiación con energías de estados estacionarios

$$f = \frac{E_i - E_f}{h} \Rightarrow \text{conservación de la energía con la emisión de fotón de energía } hf$$

$h \equiv$  cte de Planck

(7)

$$f = \frac{E_1 - E_2}{h} = \frac{1}{2} \frac{kZe^2}{h} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

Frecuencias sugeridas por la fórmula de Rydberg-Ritz

$$f = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow f = cR \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \Rightarrow r_i \propto n_i^2$$

③ Momento angular del  $e^-$  en órbita estable es igual a un número entero de  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar, \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\hbar = h/2\pi = 1,055 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} = 6,582 \times 10^{-16} \text{ eV}\cdot\text{s}$$

Determinación del radio  $r$ : De las ecs anteriores

$$v^2 = \frac{kZe^2}{mr} \Rightarrow \left( \frac{n\hbar}{mr} \right)^2 = \frac{kZe^2}{mr}$$

Despejando  $r$ :

$$r = n^2 \frac{\hbar^2}{mKZe^2} = n^2 \frac{a_0}{Z}$$

$$\text{Primer radio de Bohr: } a_0 = \frac{\hbar^2}{mke^2} \approx 0,0529 \text{ nm}$$

8

A partir de la expresión de  $r$ , la frecuencia del fotón es

$$f = Z^2 \frac{mk^2 e^4}{4\pi h^3} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

Para  $Z=1$ , comparamos esta expresión con la fórmula empírica de Rydberg-Ritz  $\Rightarrow$  se obtiene la constante de Rydberg:

$$R = \frac{mk^2 e^4}{4\pi c h^3}$$

Buen acuerdo para  $R$  con el valor experimental obtenido por espectroscopia.

Niveles energéticos

Valores cuantizados para el radio  $\Rightarrow E_n$  cuantizada

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{kZe^2}{r} = -\frac{mk^2 e^4}{2h^2} \frac{Z^2}{n^2} = -Z^2 \frac{E_0}{n^2}$$

$n = 1, 2, \dots$

$$E_0 = \frac{mk^2 e^4}{2h^2} = \frac{1}{2} \frac{ke^2}{a_0} \approx 13,6 \text{ eV}$$

Las energías  $E_n$  con  $Z=1$  coinciden con las energías cuantizadas del átomo de hidrógeno.



Energías cuantizadas  $\Rightarrow$  longitudes de onda de radiación emitida por el átomo de hidrógeno están cuantizadas

Energía de ionización: energía necesaria para extraer el electrón.

Con las ideas del modelo de Bohr se obtienen los niveles energéticos del hidrógeno. Gran acuerdo con los datos espectroscópicos.

Sin embargo, . . . . modelo falla en el caso de átomos más complicados.

Mecánica Cuántica resuelve estas dificultades!!

Además cuando se aplicaron técnicas espectroscópicas más sofisticadas para examinar las líneas espectrales del hidrógeno  $\Rightarrow$  cada línea espectral estaba formada por un conjunto de líneas muy próximas

Conclusión: Modelo de Bohr presenta ciertas desviaciones con respecto a experimentos

### Teoría cuántica atómica

En la teoría cuántica, el electrón se describe por su función de onda  $\psi$ . Sabemos que  $|\psi|^2$  representa la probabilidad de encontrar al electrón en alguna región del espacio.

La solución analítica de la ec. Schrödinger para  $\psi$  proporciona una descripción completa y hermosa de las propiedades del átomo. Sin embargo, las matemáticas utilizadas son muy complicadas...

Consideremos por sencillez el átomo de hidrógeno ( $Z=1$ ): un solo electrón moviéndose con energía cinética  $p^2/2m$  y energía potencial

$$U(r) = -\frac{kZe^2}{r} = -\frac{ke^2}{r}$$

En este caso, la ES se puede resolver exactamente !!

Energías de los estados permitidos

$$E_n = -\left(\frac{ke^2}{2a_0}\right) \frac{1}{n^2} = -\frac{13,606 \text{ eV}}{n^2} \quad n=1, 2, 3, \dots$$

Totalmente de acuerdo con modelo de Bohr y con las líneas espectrales observadas. Las energías sólo dependen del número cuántico  $n \Rightarrow$  número cuántico principal

Imposición de condiciones de contorno a ES conduce a dos números cuánticos nuevos que no están en el modelo de Bohr.

$l \equiv$  número cuántico orbital  
 $m_l \equiv$  número cuántico magnético

Estos números cuánticos están relacionados con el momento angular del átomo

Valores permitidos de estos tres números cuánticos:

- $n$  es un entero que va desde 1 hasta  $\infty$
- Para un valor determinado de  $n$ ,  $l$  es un entero que puede tomar valores desde 0 hasta  $n-1$
- Para un valor determinado de  $l$ ,  $m_l$  puede tomar valores desde  $-l$  hasta  $+l$

O sea, fijado  $n$ , " $l$ " puede tomar " $n$ " valores y " $m_l$ " puede tomar " $2l+1$ " valores.

Capa: estados con el mismo número cuántico principal se designan con las letras K, L, M, N, ...

Subcapa: Estados con mismo valor de  $n$  y  $l \Rightarrow$   
 s, p, d, f, g, h, ...

Ejemplo: subcapa 3p  $\Rightarrow n=3, l=1$

$n$	Símbolo de la capa	$l$	Símbolo de la subcapa
1	K	0	s
2	L	1	p
3	M	2	d
4	N	3	f
5	O	4	g
6	P	5	h
...		...	

Los estados cuánticos que violan las reglas anteriores **NO** pueden existir: no satisfacen las condiciones de contorno para  $\psi$ .

Ejemplo: estado 2d No puede existir ya que tendría  $n=2$ ,  $d=2$  y el máximo valor de  $l=1$  en este caso ( $l = n-1 = 1$ ).

o sea, si  $n=2$ , los estados permitidos son 2s, 2p

### Número cuántico de ESPÍN

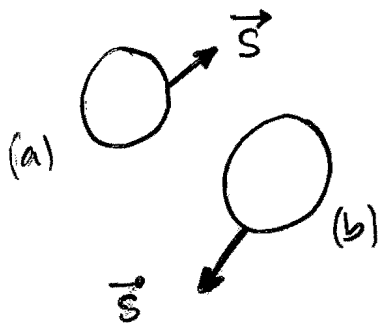
Existen estados adicionales que pueden explicarse introduciendo un cuarto número cuántico  $\Rightarrow$  número cuántico de espín  $m_s$

Ciertos experimentos en espectros de gases (vapor de sodio) mostraban desdoble de líneas principales (doblete)

(13)

Para describir el n-<sup>o</sup> cuántico de espín es conveniente (¡pero incorrecto!) pensar en el electrón como si rotase alrededor de su eje mientras gira alrededor del núcleo (modelo "planctario").

La dirección del vector momento angular de espín está cuantizada: sólo puede tener DOS sentidos



(a) "espín hacia arriba"

(b) "espín hacia abajo"

En presencia de un campo magnético  $\vec{B}$ , la energía de interacción entre espín y  $\vec{B}$  es ligeramente distinta para los dos sentidos del espín. Esta diferencia es la responsable del doblete del sodio.

Números cuánticos asociados con el espín del electrón:

$$m_s = \frac{1}{2} (\uparrow) \quad m_s = -\frac{1}{2} (\downarrow)$$

Para valores dados de  $n$ ,  $l$  y  $m_l$ , hay DOS estados permitidos según el valor de  $m_s$

Propiedad INTRÍNSECA del electrón. Su origen se encuentra en sus propiedades relativistas.

## Interpretación física de los números cuánticos

Número cuántico principal  $n$  determina la energía del estado

Número cuántico orbital  $l$ : Determina los valores discretos permitidos del módulo del vector momento angular  $|\vec{L}|$

$$|\vec{L}| = L = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

El hecho de que  $L=0$  no podemos entenderlo sólo pensando en un modelo corpuscular. Es más coherente con los conceptos probabilísticos de la MC imaginar que el electrón se encuentra disperso en el espacio como una nube electrónica, de forma que la "densidad" de la nube es mayor donde está el electrón. Así, la nube electrónica del estado  $L=0$  tiene simetría esférica de modo que no hay un eje privilegiado de rotación.

Número cuántico orbital magnético  $m_l$ :

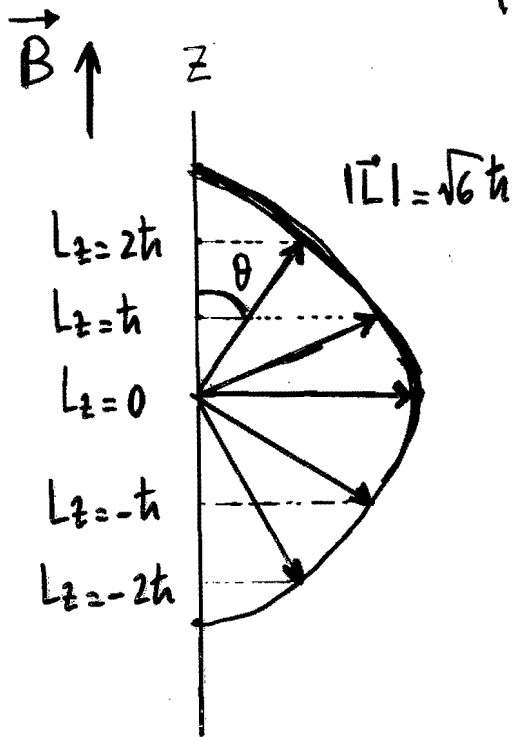
Debemos especificar la dirección y sentido del vector  $\vec{L}$ .

Si aplicamos campo magnético débil en dirección  $z \Rightarrow$  la dirección de  $\vec{L}$  respecto a  $z$  está cuantizada!!

O sea, el vector momento angular  $\vec{L}$  sólo puede tener ciertas direcciones respecto a dicho eje  $z \Rightarrow$  cuantización espacial

$$L_z = m_l \hbar$$

Modelo vectorial. Caso  $l=2$



$\vec{L}$  nunca puede dirigirse en el sentido de  $z$  ni en el contrario  $\Rightarrow L_z < |\vec{L}|$

Desde un punto de vista tridimensional,  $\vec{L}$  está dirigido sobre la superficie de un cono que forma ángulo  $\theta$  con el eje  $z$

$$\cos \theta = \frac{L_z}{|\vec{L}|} = \frac{m_l \hbar}{\sqrt{l(l+1)} \hbar}$$

Espin del electrón:

Los tres números cuánticos anteriores aparecen como consecuencia de resolver la ec. Schrödinger. El espín del electrón no proviene de la ES.

Espín  $\Rightarrow$  momento angular intrínseco  $\vec{S}$

Momento angular total del átomo  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

Número cuántico  $s$  que describe el espín. Vale siempre

$$s = \frac{1}{2} \quad \text{para el electrón}$$

$$|\vec{S}| = S = \hbar \sqrt{s(s+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

Único valor permitido para  $S$ . Sólo son posibles dos orientaciones de  $\vec{S}$ :

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

### Principio de exclusión y la tabla periódica

Resolver la ES más allá del átomo de hidrógeno es prácticamente imposible. Existen métodos aproximados de resolución. Sin embargo, podemos utilizar los mismos cuatro números cuánticos definidos para el hidrógeno en el caso de átomos más pesados.

¿Cuántos electrones en un átomo pueden tener los mismos cuatro números cuánticos?

(1925) W. Pauli: Principio de exclusión

"Dos electrones en un mismo átomo NO pueden encontrarse en el mismo estado cuántico"



Si el ppo no fuera válido, todos los átomos emitirían energía en forma de fotones y acabarían los electrones en el nivel de energía más bajo. Comportamiento químico de los elementos cambiaría radicalmente  
 ¡La Naturaleza dejaría de ser tal como la conocemos!

El ppo de exclusión permite entender cómo se llenan de electrones las subcapas  $\Rightarrow$  Configuración electrónica de los átomos. Podemos entender fundamentalmente la estructura de la tabla periódica.

Orbital  $\Rightarrow$  estado de electrón caracterizado por  $\{n, l, m_l\}$

Como máximo hay DOS electrones por orbital ( $m_s = \pm \frac{1}{2}$ )

Ejemplos:

	1s	2s	2p			
Li	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$\square$	$\square$	$\square$	$1s^2 2s^1$
Be	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\square$	$\square$	$\square$	$1s^2 2s^2$
B	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$\square$	$\square$	$1s^2 2s^2 2p^1$
(Regla Hund) C	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$\square$	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$1s^2 2s^2 2p^4$

(1871) D. Mendeleev  $\Rightarrow$  ordena los elementos en una tabla de acuerdo con su masa atómica y propiedades químicas.  
Primera tabla periódica

Todos los elementos de una misma columna tienen propiedades químicas similares.

Última columna: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

"No toman parte en reacciones químicas" (gases inertes o nobles)

He:  $1s^2$  (capa llena)

Ne:  $1s^2 2s^2 2p^6$  (capa llena)

Ar:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  (capa llena)

⋮

Energía de ionización: energía necesaria para extraer el último electrón situado en el átomo

Gases nobles: energía de ionización alta. Son muy poco activos

Conclusión: Propiedades químicas de los elementos dependen de su configuración electrónica