

3 Los espectros de líneas y los modelos atómicos

En la unidad 10 se estudió la espectroscopia desde un punto de vista cualitativo, considerando los espectros continuos y los de líneas, tanto de emisión como de absorción. Sin embargo no se profundizó para justificar su existencia ni cualitativa ni cuantitativamente.

Durante el siglo XIX se recopilaron muchos espectros atómicos y moleculares de sustancias gaseosas, que resultaban de la emisión de luz por los átomos o moléculas, después de ser excitadas por una descarga eléctrica o una llama. Sin embargo, reinaba el más absoluto misterio sobre el modo de emisión de luz y sobre las razones por las que cada especie química emitía un espectro propio y a la vez diferente de las demás especies químicas.

En relación al espectro de emisión del hidrógeno fig.12.14; un profesor de primaria suizo, Johann Balmer en 1885, encontró una fórmula matemática mediante el método de ensayo y error, pero sin ningún fundamento físico, para calcular las longitudes de onda de las líneas de emisión del hidrógeno en el visible, cuyos resultados coincidían estupendamente con los valores experimentales. Se conoce como *la fórmula de Balmer*:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (12.5) \quad \text{con} \quad n \geq 3$$

$R_H = 10967757,6 \pm 1,2 m^{-1}$ es la llamada *constante de Rydberg*.

Sustituyendo en ec.(12.5); $n = 3$; $n = 4$; $n = 5$; $n = 6$; etc. se van obteniendo todas las longitudes de onda de la serie del hidrógeno en el visible.

Posteriormente se encontraron nuevas series (conjuntos de líneas), en otras regiones del espectro como el ultravioleta y el infrarrojo y las fórmulas que corresponden con las longitudes de onda de cada serie son similares a la de Balmer. De modo general se puede escribir la llamada *fórmula de Rydberg*.

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_F^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (12.6) \quad \text{con} \quad n_F = 1, 2, 3, 4, 5 \quad \text{y} \quad n_i > n_F$$

Cuando $n_F = 1$; la serie se llama de *Lyman* y se encuentra en el ultravioleta.

Cuando $n_F = 2$; la serie se llama de *Balmer* y se encuentra en el visible.

Cuando $n_F = 3$, la serie se llama de *Paschen* y se encuentra en el infrarrojo.

Cuando $n_F = 4$; la serie se llama de *Brackett* y se encuentra en el infrarrojo.

Cuando $n_F = 5$; la serie se llama de *Pfund* y se encuentra en el infrarrojo.

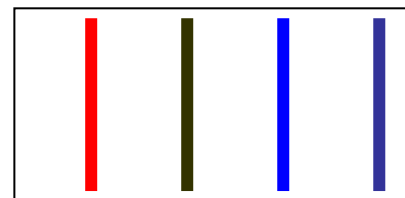
Ejemplo 3

Determina la longitud de onda de la primera línea de la serie de Brackett e indica en que región cae del espectro.

Aplicando la ecuación de Rydberg para $n_F = 4$ y para $n_i = 5$; resulta:

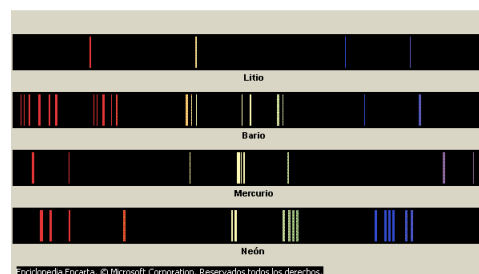
$$\frac{1}{\lambda_1} = 10.967.757,6 \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{5^2} \right) = 246.774,5 m^{-1}; \quad \lambda_1 = 40522,8 \text{ \AA}$$

Se considera la zona del espectro visible para longitudes de onda menores que 7500 Å de modo que esta línea de λ mayor, están dentro del infrarrojo.



Espectro de líneas de emisión del hidrógeno

Fig.12.14. El espectro de líneas de emisión del hidrógeno en el visible, se compone de cuatro líneas, conocidas respectivamente como: $H_\alpha = 6563 \text{ \AA}$; $H_\beta = 4861 \text{ \AA}$; $H_\gamma = 4340 \text{ \AA}$; $H_\delta = 4101 \text{ \AA}$



Espectros atómicos de algunos elementos, (tomados de la enciclopedia ENCARTA). Se pueden observar unas cuantas rayas características de cada elemento, que constituyen su señal de identificación, puesto que ningún otro elemento tiene un espectro igual.

3.1 Modelo atómico de Bohr

A principios del siglo XX, Rutherford como consecuencia de los experimentos que había llevado a cabo con partículas α , propuso un modelo de átomo compuesto por un núcleo pequeño con cargas positivas y la mayor parte de la masa del átomo, y los electrones (cargas negativas) girando alrededor del mismo. El número de cargas positivas y negativas debería ser el mismo para justificar la neutralidad eléctrica del modelo.

Una de las dificultades que presentaba es que al girar el electrón alrededor del núcleo fig.12.15, se trataba de una carga eléctrica sometida a una aceleración centrípeta y de acuerdo con la teoría del electromagnetismo de Maxwell, las cargas aceleradas radian energía, de modo que el electrón pierde energía e ira girando acercándose cada vez más al núcleo para terminar precipitándose sobre él, no explicándose la estabilidad del átomo.

En 1913 el danés Niels Bhor propone unas ideas revolucionarias para el átomo de hidrógeno apoyándose en otras recientes de Planck y Einstein, de este modo formula la *Teoría cuántica de la constitución del átomo*, con unos postulados fundamentales:

1º.- El electrón gira alrededor del núcleo atómico permaneciendo únicamente sobre unas trayectorias bien definidas, las cuales están seleccionadas mediante unas condiciones cuánticas. Se llaman trayectorias cuánticas y son órbitas circulares.

2º.- Bohr se dio cuenta de que las trayectorias cuánticas estaban sujetas a la condición de la cuantificación del momento angular L del electrón, así que debería ser un múltiplo entero de la constante de Planck, es decir de la forma $L = n \cdot h/2\pi$ donde n es un número entero y positivo.

3º.- Sobre las trayectorias cuánticas el electrón se mueve sin pérdida de energía por radiación. De modo que la ley del electromagnetismo que propone la radiación de energía por las cargas aceleradas, carece de validez para las trayectoria cuánticas.

4º.- Los electrones pueden saltar de unas trayectorias cuánticas a otras, lo que permite al átomo ser un intercambiador de energía con el exterior, mediante la absorción o emisión de cantidades discretas llamadas cuantos.

Con estos postulados se pueden determinar el valor de la energía del electrón y el radio de las trayectorias cuánticas, pues el momento angular del electrón respecto del núcleo, es el momento de su cantidad de movimiento y tiene de módulo mvr , pudiendo escribirse.

$$m v r = n \frac{h}{2\pi} \quad (12, 7)$$

Por otra parte la fuerza electrostática de atracción que ejerce el núcleo positivo sobre el electrón negativo, sigue la ley de Coulomb de interacción entre cargas eléctricas y apunta continuamente hacia el núcleo actuando de fuerza centrípeta, cuya expresión mecánica es $m v^2/r$. Resulta en módulo.

$$m \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e \cdot e}{r^2} \quad (12,8)$$

Multiplicando y dividiendo por m ; y pasando r^2 multiplicando podemos escribir (12, 8) como.

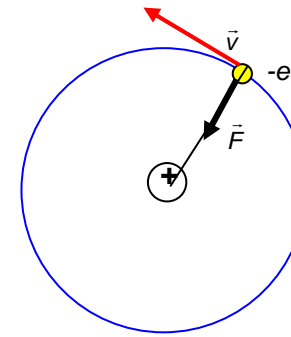


Fig.12. 15. En el modelo atómico de Rutherford, el electrón gira alrededor del núcleo como si se tratara de un modelo planetario.



Niels Bohr danés (1885-1962). Nació en Copenhague donde estudió y se doctoró en Física en 1911. Ese mismo año fue a Cambridge a trabajar con J.J. Thomson, pero pronto se trasladó a Manchester a colaborar con E. Rutherford. Entre 1913 y 15, publicó su trabajo sobre el átomo de hidrógeno que tanto contribuyó a la iniciación de las ideas cuánticas. En 1920 fue nombrado Director del Instituto de Física Teórica de la Universidad de Copenhague, centro que se convirtió en el lugar central para la discusión de la mecánica cuántica y de su interpretación, para todos los físicos del mundo. En 1922 recibió el Premio Nobel de Física, por sus servicios en la investigación de la estructura de los átomos y de la radiación que emana de ellos. En 1940 durante la ocupación nazi de Dinamarca tuvo que escapar de Copenhague, instalándose en Estados Unidos de América. En 1945 regresó a Dinamarca donde comenzó a influir a nivel internacional, hacia usos pacíficos de la Energía Nuclear. En 1957 recibió el Primer premio "Átomos para la Paz". Algunas de sus publicaciones son: Teoría atómica y descripción de la naturaleza 1935. Carta abierta a las Naciones Unidas 1950. Niels Bohr y el desarrollo de la Física 1955.

$$m^2 v^2 r^2 \frac{1}{m r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}; \quad (m v r)^2 \frac{1}{m r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (12.9)$$

Sustituyendo (12. 7) resulta: $\left(n \frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{m r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ y despejando el radio.

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2 \quad (12. 10)$$

La ecuación permite hallar el radio de las órbitas cuánticas. Todas las magnitudes que aparecen: ϵ_0 ; h ; π ; m ; e ; son constantes, exceptuando el número cuántico n . Si designamos como r_1 el radio de la primera $n = 1$. El radio de cualquier otra órbita cuántica será $r_n = r_1 \cdot n^2$

En relación a la energía del electrón debemos considerar que se compone de dos términos la cinética y la potencial electrostática. Esta última es el producto de la carga del electrón (-e) por el potencial positivo del núcleo.

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{(-e) \cdot e}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Si el primer sumando se multiplica y divide por $m r^2$ y se tiene en cuenta (12,9), entonces la anterior se transforma en:

$$E = \frac{1}{2} \frac{(m v r)^2}{m r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

Sustituyendo r por (12.10) resulta que la energía está cuantificada

$$E = - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\pi m e^2}{\epsilon_0 h^2 n^2} = - \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (12.11)$$

El estado de menor energía E_1 obtenido para $n = 1$ se conoce como fundamental. La energía de otro estado es $E_n = E_1/n^2$. En la fig. 12.16 se representa un diagrama de niveles de energía que están cuantificados.

Ejemplo 3.1

Determina el radio de la primera órbita cuántica del átomo de Bohr para el Hidrógeno

Sustituyendo las constantes en la ecuación (12.10) resulta:

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2 = \frac{8,85 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{N \cdot m^2} \cdot (6,63 \cdot 10^{-34} J \cdot s)^2}{3,14 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} kg \cdot (1,6 \cdot 10^{-19} C)^2} = 5,32 \cdot 10^{-11} m = 0,53 \text{ \AA}$$

Ejemplo 3.2

Determina la energía correspondiente al primer nivel permitido en el modelo de Bohr.

Sustituyendo las constantes en la ecuación (12.11) resulta:

$$E_1 = - \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} = - \frac{9,1 \cdot 10^{-31} kg \cdot (1,6 \cdot 10^{-19} C)^4}{8 \left(8,85 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{N \cdot m^2} \right)^2 (6,63 \cdot 10^{-34} J \cdot s)^2} = - 2,17 \cdot 10^{-18} J = - 13,56 eV$$

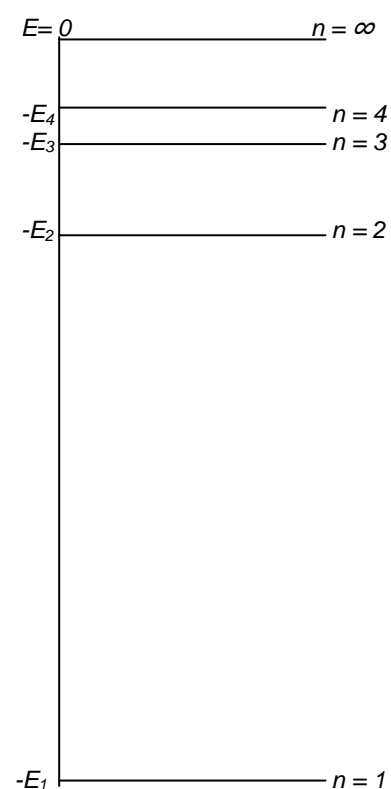


Fig.12.16. Diagrama de niveles de energía permitidos para el modelo de Bohr del átomo de hidrógeno. Observa que solamente unos ciertos valores de la energía son posibles, estando prohibidos el resto. La diferencia de energías entre niveles adyacentes, se reduce a medida que el valor del número cuántico n es mayor. Para valores de n muy elevados, los niveles de energía están tan apretados que prácticamente formarán un continuo.

3.2 Emisión espontánea de energía por un átomo excitado

Los electrones en un átomo se encuentran en los estados fundamentales, es decir en los de mínima energía. Sin embargo, cuando el átomo interacciona y absorbe energía, el electrón progresa hasta otro estado permitido, haciendo al átomo inestable fig.12.17. Después de un corto intervalo de tiempo el electrón vuelve al nivel fundamental, de un solo salto o mediante varios, pasando por niveles intermedios también permitidos.

Bohr considerando las ideas de Planck supone que en cada salto, el electrón emite un cuanto de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías de los niveles permitidos, entre los que el salto tiene lugar. Si designamos con E_i la energía correspondiente al estado inicial; E_f la del estado final y con ν la frecuencia del cuanto (que llamaremos *fotón*).

$$E_i - E_f = h \cdot \nu \quad (12.12)$$

Bohr justifica la emisión de luz, por los saltos de los electrones desde niveles de energía mayor, a otros de menor. Como los niveles permitidos son pocos, las líneas espectrales son limitadas y siempre las mismas.

Bohr reemplaza en la anterior, ec. (12.12) las energías E_i y E_f por las correspondientes expresiones cuantificadas ec. (12.11), resultando.

$$E_i - E_f = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n_i^2} - \left(-\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n_f^2} \right) = h \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Operando resulta:
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

La operación con las constantes da el valor de la constante de Rydberg, de modo que del modelo de Bohr se justifica eficazmente la ecuación de Rydberg ec.(12,6), lo que constituye una excelente confirmación del modelo.

4 Propiedades ondulatorias de las partículas

En las interferencias luminosas producidas por dos rendijas paralelas, aparecen unos máximos de intensidad, separados por mínimos (rayas negras). En la fig.12.18, se muestra la imagen de interferencias recogida en una pantalla, y a la derecha un gráfico de la correspondiente intensidad luminosa.

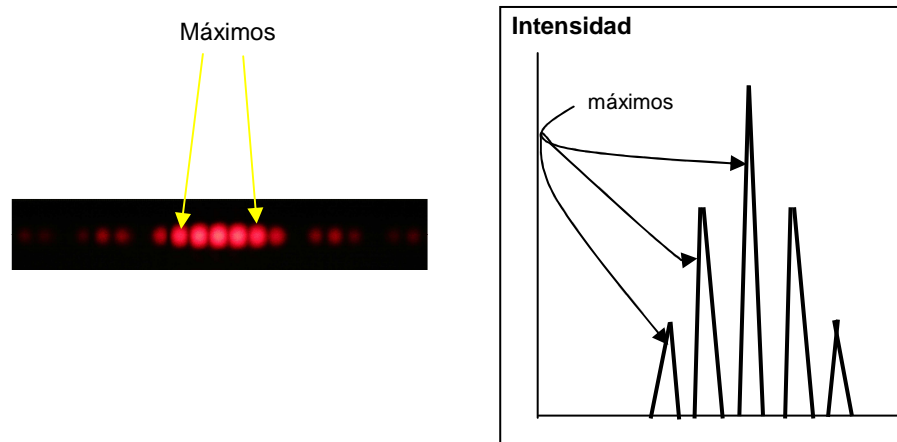


Fig.12.18. interferencias luminosas por dos rendijas paralelas

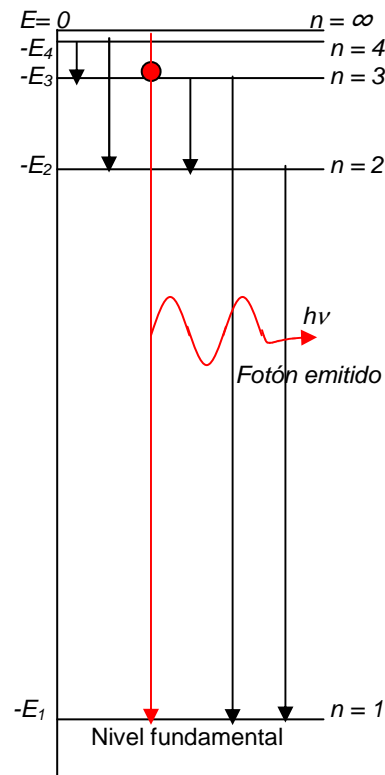


Fig.12.17. Emisión espontánea.

Cuando un átomo es excitado, los electrones progresan desde el nivel fundamental, a niveles con mayor energía. Se produce entonces la llamada "emisión espontánea de un fotón", cuando hay el salto de un electrón desde un nivel de energía permitido y excitado, hasta otro también permitido de energía inferior.

En la figura representamos al electrón en el átomo excitado mediante un círculo rojo en el nivel $n = 4$. Desde él puede regresar al nivel fundamental mediante un solo salto o mediante pasos intermedios, emitiendo en cada salto un fotón de energía $h\nu$ que da lugar a una línea espectral.

Como al realizar la excitación mediante el aporte de energía exterior al gas, se excitan muchísimos átomos a la vez, en cada instante, hay una cierta población que da saltos hacia abajo entre todos los niveles permitidos posibles y por esta razón en un espectro vemos simultáneamente todas las líneas espectrales características de cada elemento.