

Fundamentos de espectroscopía atómica

Fundamentos de espectroscopía atómica

Estado estacionario
 \neq
Equilibrio térmico

Fundamentos de espectroscopía atómica

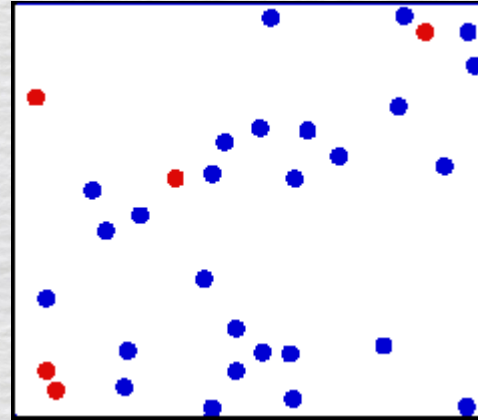
Estado estacionario → Estrellas

~~Equilibrio térmico~~ → Estrellas

Equilibrio termodinámico

“Cada proceso radiativo es compensado por un proceso inverso: equilibrio dinámico regulado por la temperatura”.

Equilibrio termodinámico

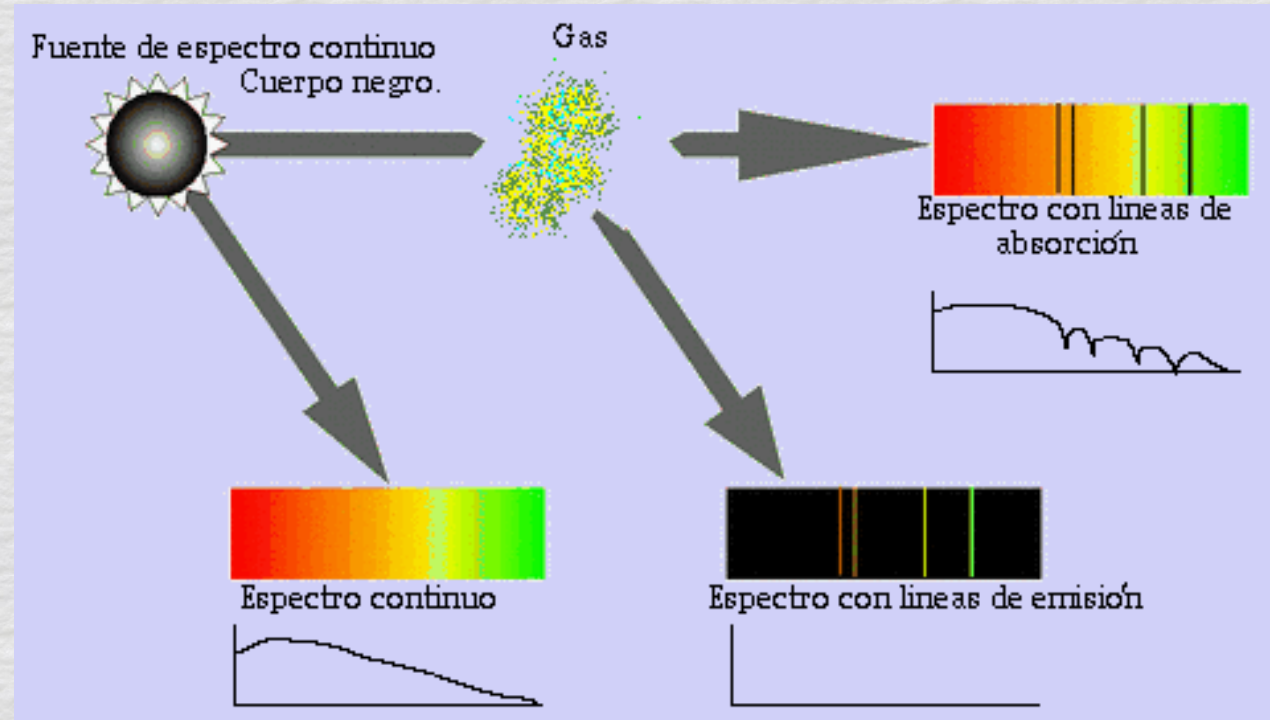
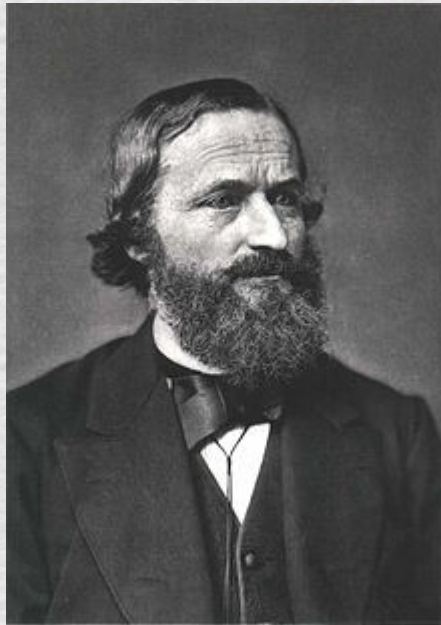


Gas(temperatura
→
constante)

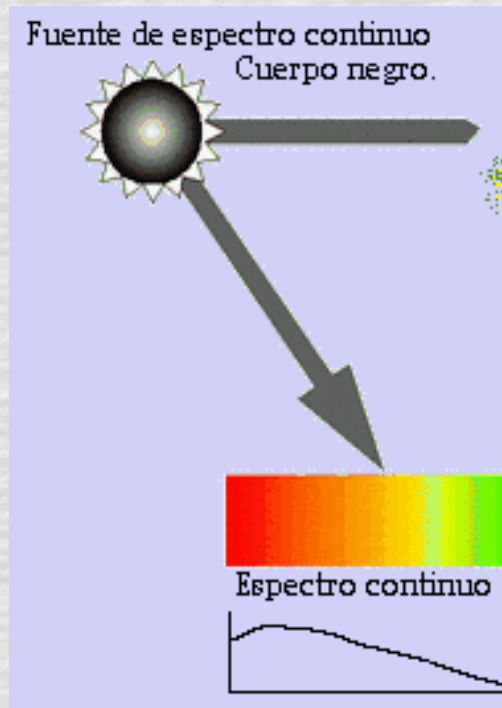
procesos microscópicos
 $f(\text{temperatura})$

“Cada proceso radiativo es compensado por un proceso inverso: **equilibrio dinámico regulado por la temperatura**”.

Leyes de Kirchhoff



Leyes de Kirchhoff



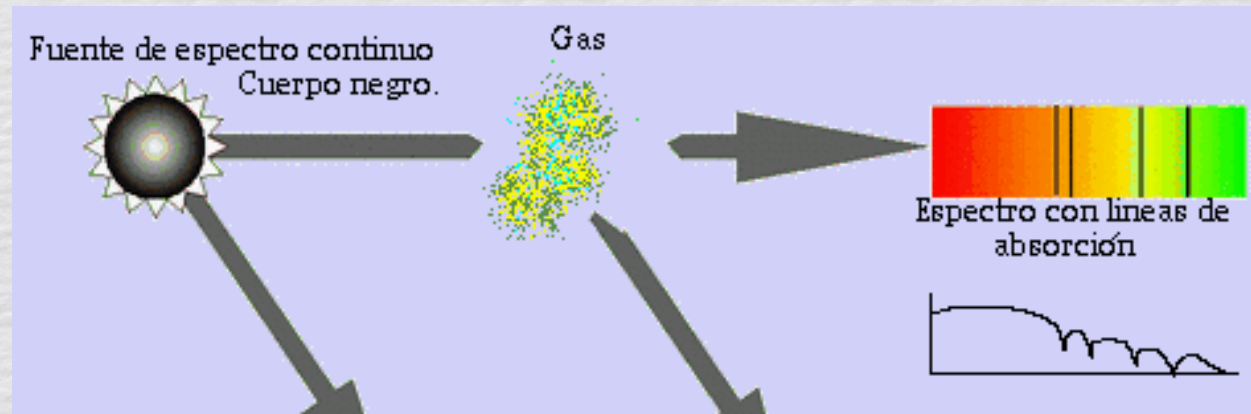
Un sólido incandescente (líquido o gas a elevada presión) emite radiación en todas las longitudes de onda dando lugar a un **espectro continuo** (sin líneas ni bandas).

Leyes de Kirchhoff



Un gas incandescente a baja presión da lugar a **un espectro discreto de líneas de emisión**, cuyas longitudes de onda son características del material del gas.

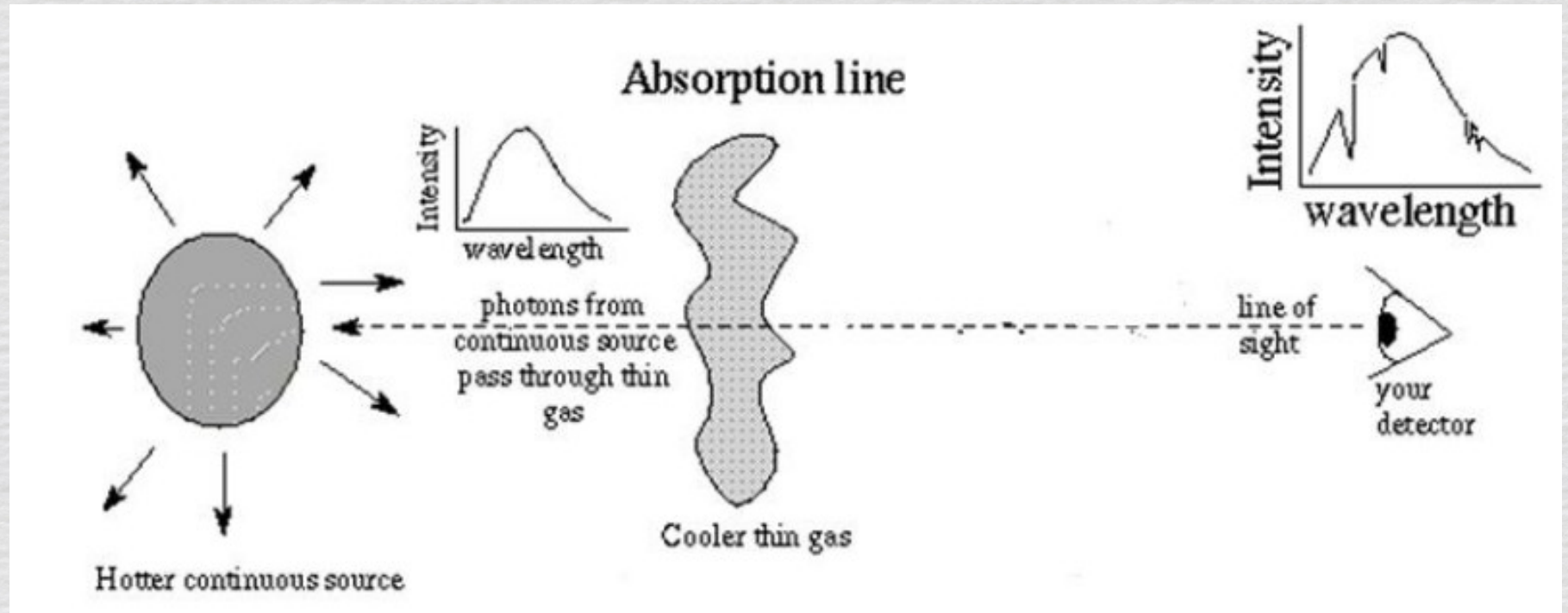
Leyes de Kirchhoff



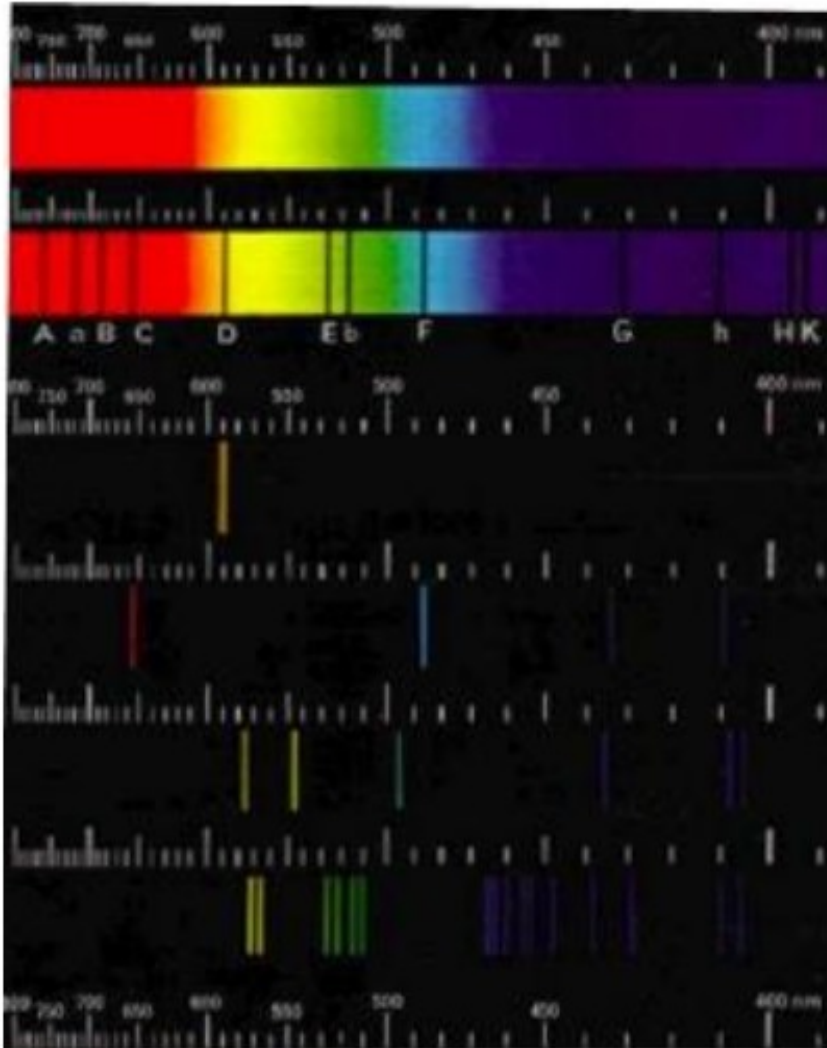
Si la luz de una fuente de radiación continua pasa a través de un gas a baja presión, las líneas espectrales del gas se superponen al continuo de la fuente:

- Si el gas está más caliente que la fuente, las líneas serán más intensas que el continuo (líneas de emisión).
- Si el gas está más frío que la fuente, las líneas serán menos intensas que el continuo (líneas de absorción)

Leyes de Kirchhoff



Leyes de Kirchhoff



Espectro Continuo – sin “gaps” en λ

Espectro de absorción – Típico de las estrellas “normales”

Espectros de emisión – Típico del medio interestelar

V.2 LEY DE KIRCHHOFF-PLANCK

En general, todo cuerpo tiene capacidad de emitir y absorber radiación electromagnética. Es bien sabido desde hace más de un siglo que tanto la absorción como la emisión de radiación dependen de la longitud de onda y de la temperatura a que se encuentra el objeto. A mediados del siglo pasado Gustav Kirchhoff pudo demostrar que, en condiciones de equilibrio termodinámico, el cociente entre el poder emisor y el poder absorbente es, para todos los cuerpos, una misma función de la longitud de onda y de la temperatura. Dicho cociente, según Kirchhoff, es igual al poder emisor $B(\lambda, T)$ del cuerpo negro (función de Planck), para esa longitud de onda y temperatura. De acuerdo con esta ley, si $j_1(\lambda, T), j_2(\lambda, T), \dots$ son los poderes emisivos de diferentes cuerpos y $\kappa_1(\lambda, T), \kappa_2(\lambda, T), \dots$ sus respectivos poderes absorbentes, asignando un valor fijo a la longitud de onda y a la temperatura T , se tiene:

$$\frac{j_1(\lambda, T)}{\kappa_1(\lambda, T)} = \frac{j_2(\lambda, T)}{\kappa_2(\lambda, T)} = \dots = B(\lambda, T)$$

La ley de Kirchhoff-Planck puede entonces escribirse de la siguiente manera:

$$\frac{j(\lambda, T)}{\kappa(\lambda, T)} = B(\lambda, T) \quad (126)$$

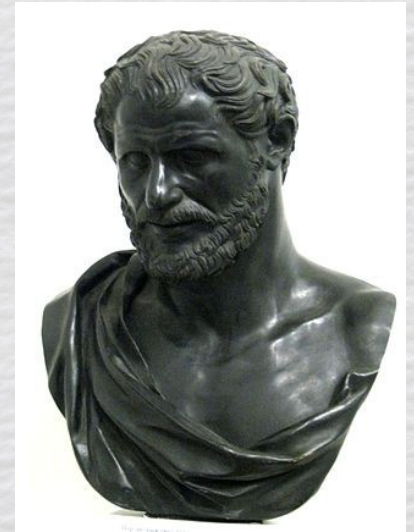
De acuerdo a la expresión (126), todo cuerpo que pueda emitir radiación de una determinada longitud de onda, será también capaz de absorberla y viceversa. Lo interesante de esta ley es que la misma no impone ninguna restricción a la forma, el tamaño o la composición química del cuerpo en cuestión. Eso sí, dicha ley será solamente válida en condiciones de equilibrio termodinámico.

Modelos atómicos

Modelos atómicos

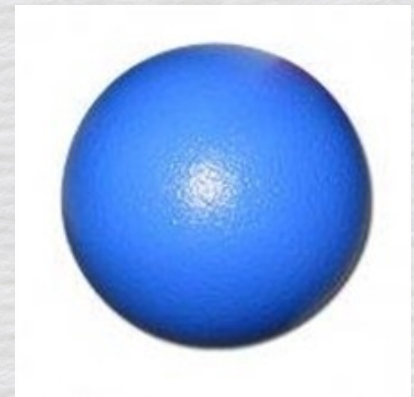
Siglo V (a. de C.):

Demócrito de Abdera
y Leucipo de Mileto ...
Parménides)



átomo (ατομον)

Modelo atómico de Dalton (~ 1805)



Modelo atómico de Dalton (~ 1805)

- Toda la materia está hecha de átomos
- Todos los átomos de un elemento dado son idénticos en masa y propiedades



Modelo atómico de Dalton (~ 1805)

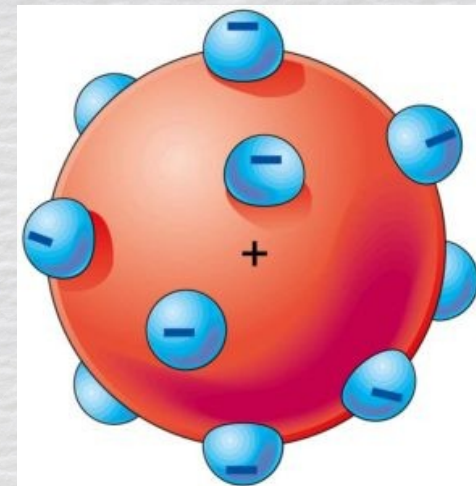
- Toda la materia está hecha de átomos
- Todos los átomos de un elemento dado son idénticos en masa y propiedades.
- Los compuestos son combinaciones de dos o más tipos diferentes de átomos.
- Una reacción química es un reordenamiento de los átomos



Modelo atómico de Thomson (1904)

"Budín de pasas"

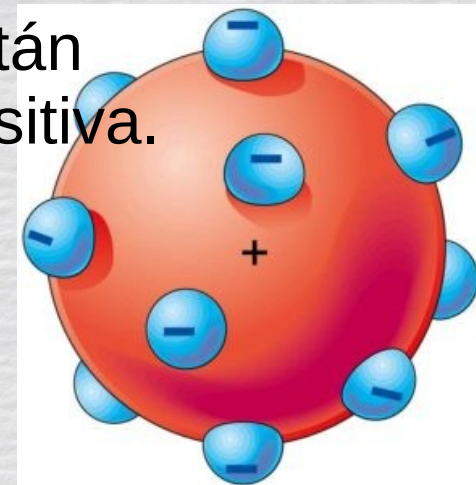
Descubrió el e^- (1897)



Modelo atómico de Thomson (1904)

El átomo es una ~ esfera con una carga positiva uniformemente distribuida e incrustados en ella suficientes electrones para neutralizar la carga positiva.

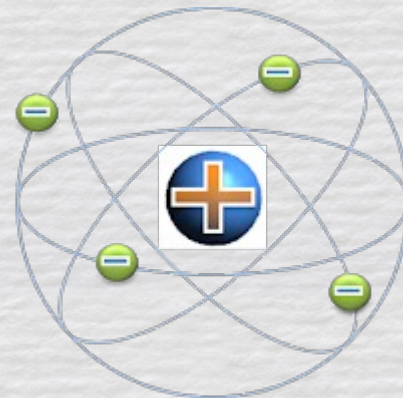
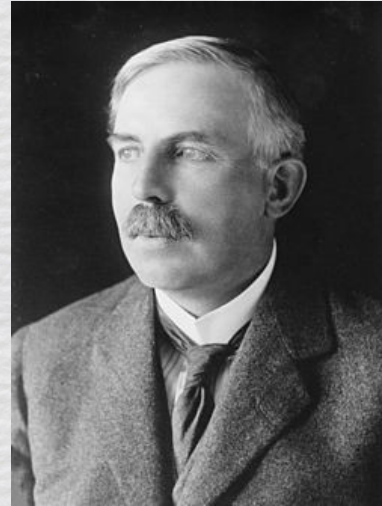
- Tiene una carga neutra.
- Hay una fuente de carga positiva que neutraliza la carga negativa de los electrones.
- Esta carga positiva está distribuida uniformemente en el átomo.
- «corpúsculos electrificados negativamente» (e^-), están contenidos dentro de la masa uniforme de carga positiva.
- Los e^- podrían derivar libremente dentro del átomo.
- Los e^- tenían órbitas estables.



Padre e hijo ...

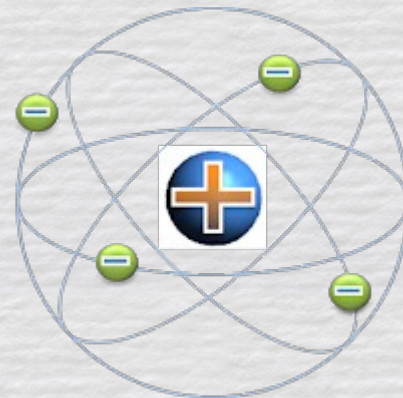
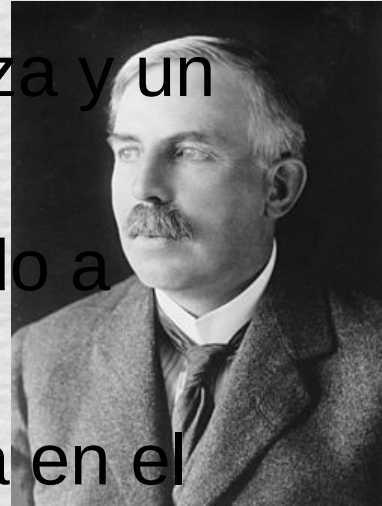


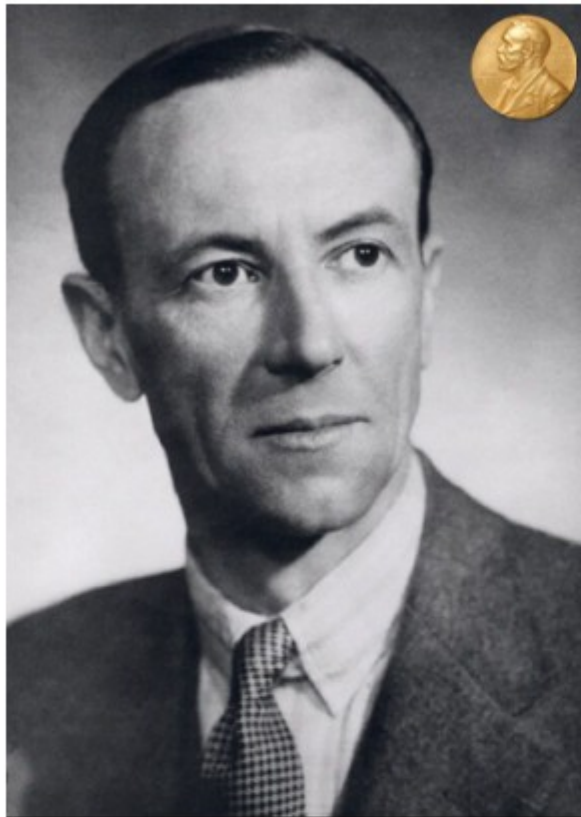
Modelo atómico de Rutherford (1911)



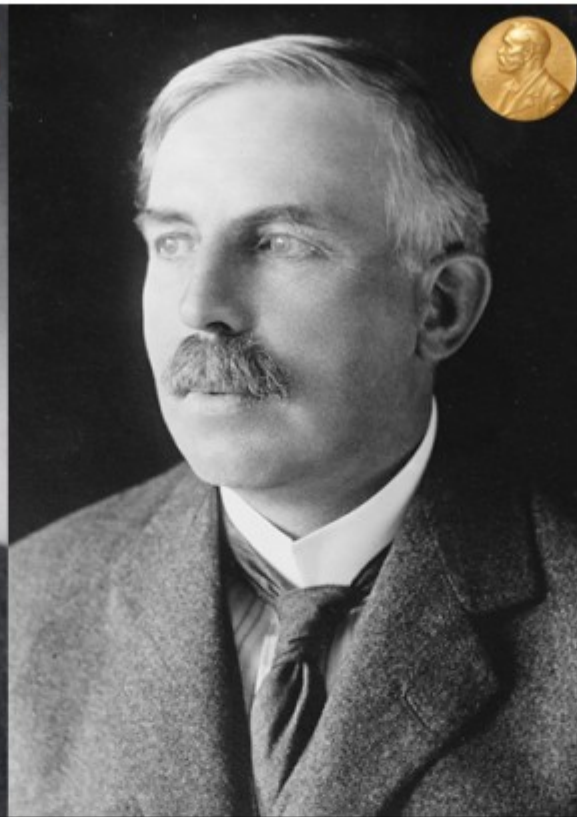
Modelo atómico de Rutherford (1911)

- El átomo está formado por dos regiones: una corteza y un núcleo
- En la corteza del átomo se encuentran los e- girando a gran velocidad alrededor del núcleo.
- El núcleo es una región pequeña que se encuentra en el centro del átomo que posee la carga positiva.
- El núcleo posee la práctica totalidad de la masa del átomo

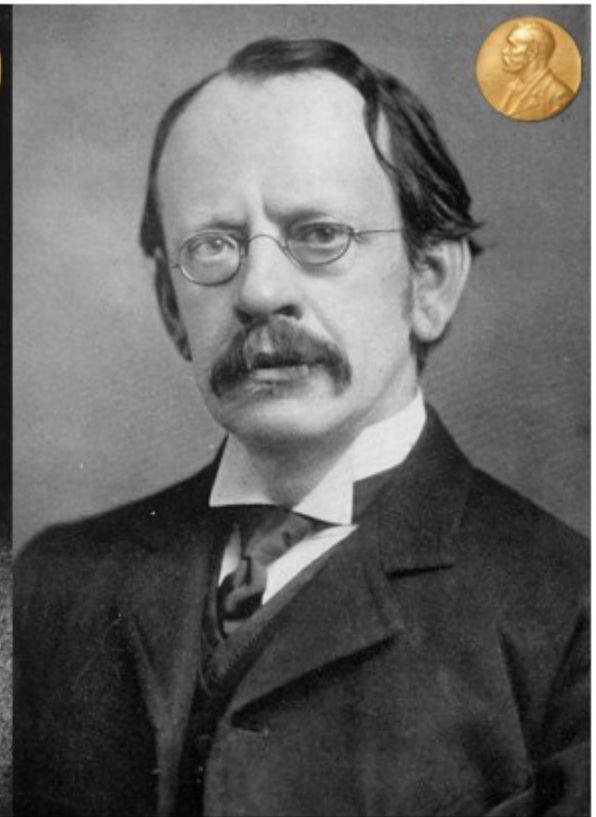




J. Chadwick
1891-1974



E. Rutherford
1871-1937



J. J. Thomson
1856-1940

**CUANDO TE PREGUNTÁS SI UN DOCENTE PUEDE SER RELEVANTE
EN LA VIDA DE UN ALUMNO...**

James Chadwick, Nobel de Física, conocido por el descubrimiento del neutrón, estudió bajo la tutela de Ernest Rutherford, Nobel de Química, quien desarrolló la teoría sobre la estructura interna del átomo, a su vez, fue alumno de Joseph John Thomson, Nobel de Física, descubridor del electrón y de los isótopos.

Modelo atómico de Rutherford (1911)

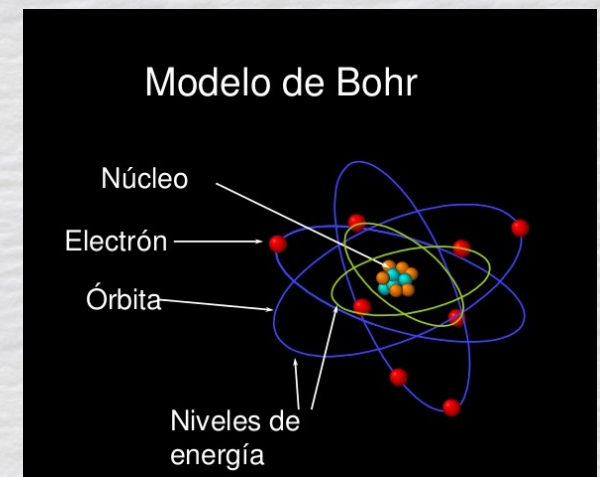
"La mayoría de los experimentos en Cavendish se iniciaron realmente con la sugerencia directa o indirecta de Ernest Rutherford"

En un momento u otro de sus carreras, alentó la labor de al menos una decena de futuros galardonados por la **Real Academia de las Ciencias de Suecia** en las categorías de Física o Química: Frederick Soddy (1921), [Niels Bohr](#) (1922), James Chadwick (1935), Otto Hahn (1944), Patrick Blackett (1948), Edward Victor Appleton (1947), **Cecil Powell** (1950), John Douglas Cockcroft (1951), Ernest Thomas Sinton Walton (1951) y **Piotr Leonídovich Kapitsa** (1978). El listado podría ser más amplio. [Henry Moseley](#), por ejemplo, quien también se benefició de su influjo, se quedó a las puertas de la Academia al morir en la guerra.

Modelo atómico de Bohr (1913)



Incorporó la teoría cuántica y fue el predecesor de los modelos puramente cuánticos mecánicos.

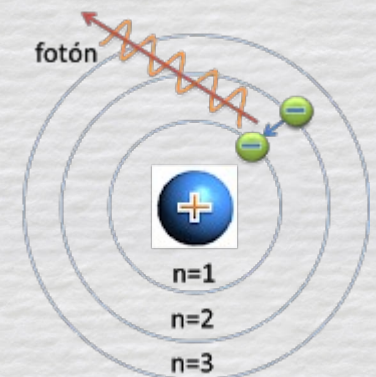


Modelo atómico de Bohr (1913)



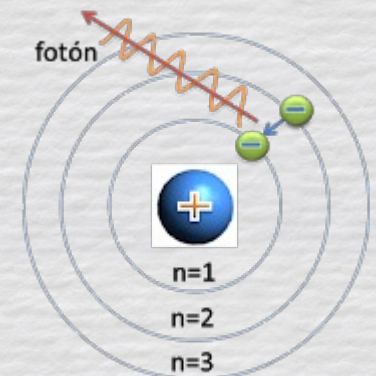
Los e- giran en órbitas estables alrededor del núcleo:

- No hay emisión de energía radiante.
- Cada órbita tiene una energía definida: capa o nivel de energía.



Modelo atómico de Bohr (1913)

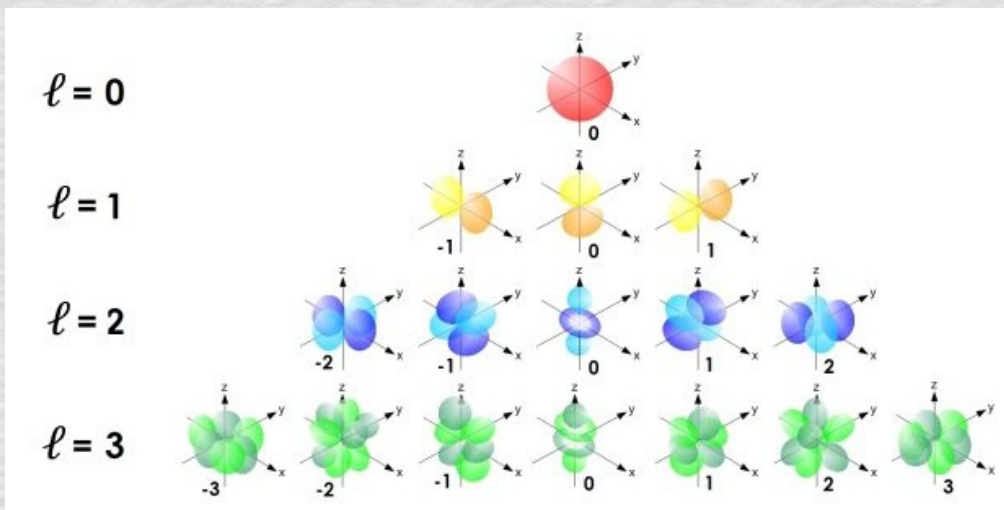
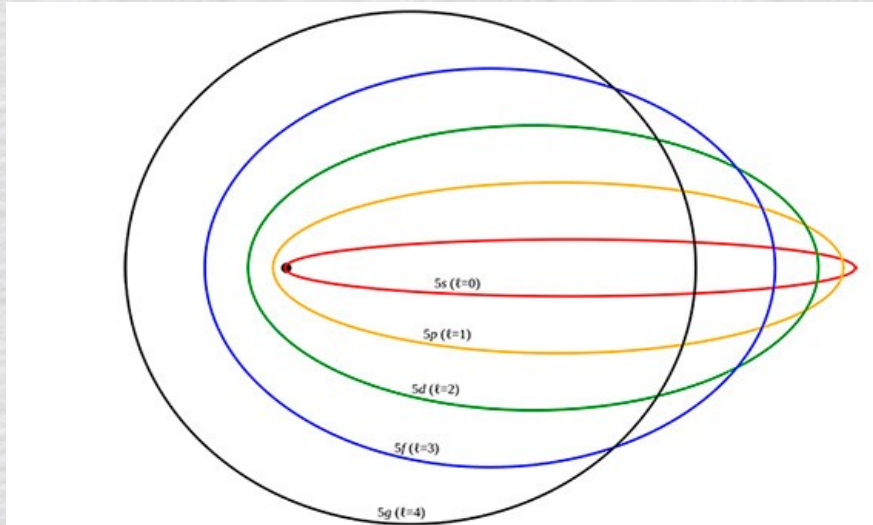
- Un nivel de energía u órbita ha sido designado como el caparazón K, L, M, N. Se dice que un e⁻ está en su estado fundamental cuando está en el nivel de energía más bajo.
- Al saltar de un nivel de energía a otro, el e⁻ emite o absorbe energía:
 - 1) cuando el e⁻ salta de la envoltura de energía con mayor energía a una capa de energía de menor energía, el e⁻ emite energía
 - 2) cuando el e⁻ salta del nivel de energía más bajo al nivel de energía más alto, el e⁻ absorbe energía.
- La energía que es absorbida o emitida por el e⁻ es igual a la diferencia entre las energías de los dos niveles de energía.



Padre e hijo ...

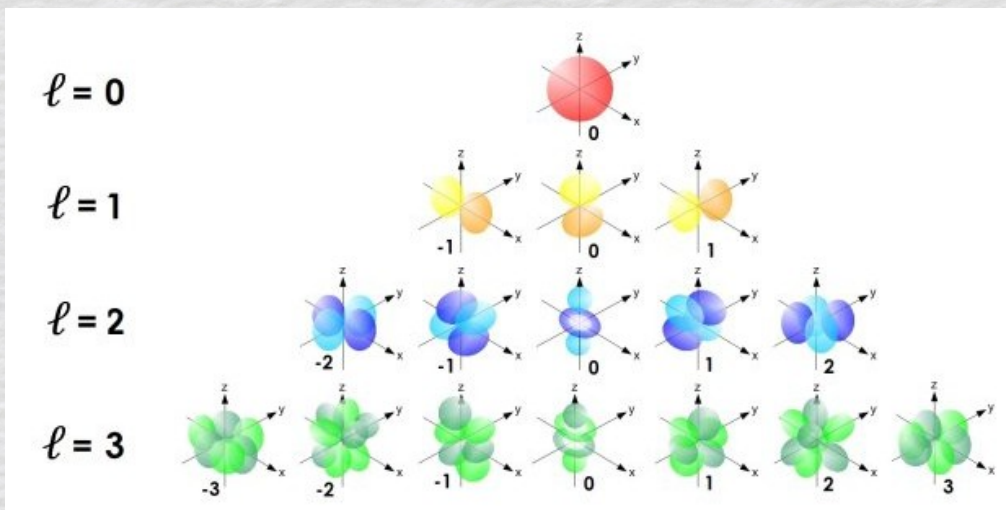


Modelo atómico de Sommerfeld (1915)



Modelo atómico de Sommerfeld (1915)

- Las órbitas pueden ser circulares o elípticas
- Las órbitas están compuestas de niveles de subenergía (S, P, D, F). Estas subcáscaras poseen energías ligeramente diferentes.
- Número cuántico orbital o azimutal (ℓ). El número cuántico azimutal describe el momento angular orbital de un electrón, que define la «forma» de la órbita.

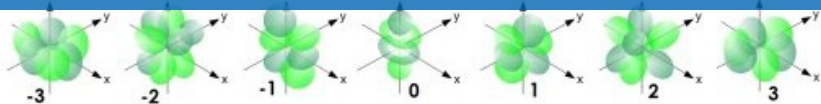


Modelo atómico de Sommerfeld (1915)

Las órbitas pueden ser circulares o elípticas

- Las órbitas están compuestas de niveles de subenergía (S, P, D, F). Estas subcáscaras poseen energías ligeramente diferentes.
- número cuántico 'n', que determina la energía del e-.
- número cuántico orbital o azimutal (ℓ). El número cuántico azimutal describe el momento angular orbital de un electrón, que define la «forma» de la órbita.
- Cuando un electrón salta de una órbita a otra, la diferencia de energía (ΔE) depende de los niveles de subenergía.
- Explica la división de las líneas espectrales individuales de hidrógeno y por lo tanto del espectro fino.
- $\ell = 2$
Número cuántico m

$\ell = 3$



Lastname/org:	Sommerfeld
Firstname:	Arnold
Gender:	M
Year, Birth:	1868
Year, Death:	1951

Nominee in 84 nominations:

- Physics 1917 by Max von Laue
- Physics 1918 by Stefan Meyer
- Physics 1919 by Max von Laue
- Physics 1919 by Karl von Goebel
- Physics 1920 by Wilhelm Wien
- Physics 1922 by Stefan Meyer
- Physics 1922 by Karl Lindman
- Physics 1922 by August Schmauss
- Physics 1922 by Hjalmar Tallqvist
- Physics 1923 by Max Planck
- Physics 1923 by Bernhard Naunyn
- Physics 1924 by Orest Khvol'son
- Physics 1925 by August Schmauss
- Physics 1925 by Ludwig Plate
- Physics 1925 by Gustav Jäger
- Physics 1925 by Max Planck
- Physics 1925 by Robert Millikan
- Physics 1925 by Hans Thirring
- Physics 1926 by Max Planck
- Physics 1926 by Ludwig Plate
- Physics 1926 by William Campbell
- Physics 1927 by Ludwig Plate
- Physics 1927 by Carl Breitfeld
- Physics 1927 by Leonard Ornstein
- Physics 1928 by Max Planck
- Physics 1928 by Ludwig Plate
- Physics 1929 by Eduard Haschek
- Physics 1929 by Gustav Jäger
- Physics 1929 by Stefan Meyer
- Physics 1929 by Karl Przibram
- Physics 1929 by James Franck
- Physics 1929 by Max Planck
- Physics 1929 by Ludwig Plate
- Physics 1929 by Orso Corbino
- Physics 1929 by Max von Laue
- Physics 1930 by Robert Millikan
- Physics 1930 by Henry Osborn
- Physics 1930 by James Franck
- Physics 1930 by Ludwig Plate
- Physics 1931 by James Franck
- Physics 1931 by Ludwig Plate
- Physics 1932 by James Franck
- Physics 1932 by Max von Laue
- Physics 1932 by Max Planck
- Physics 1932 by Ludwig Plate
- Physics 1932 by Leonard Ornstein
- Physics 1933 by James Franck
- Physics 1933 by George Joos
- Physics 1933 by Emil Baur
- Physics 1933 by Max von Laue
- Physics 1933 by Max Planck
- Physics 1933 by Ludwig Plate
- Physics 1933 by Max Wien
- Physics 1933 by Richard Willstätter
- Physics 1934 by Gustav Jäger
- Physics 1934 by Stefan Meyer
- Physics 1934 by Egon von Schweidler
- Physics 1934 by Hans Thirring
- Physics 1934 by Dirk Coster

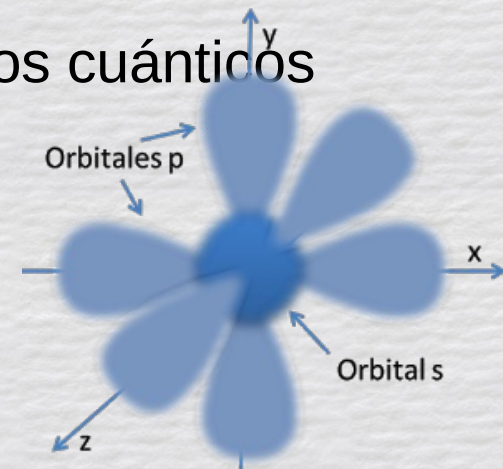
Arnold Sommerfeld

- Physics 1934 by Ludwig Plate
- Physics 1935 by Ludwig Plate
- Physics 1936 by Anton von Eiselsberg
- Physics 1936 by Ludwig Plate
- Physics 1937 by Anton von Eiselsberg
- Physics 1937 by Stefan Meyer
- Physics 1937 by Egon von Schweidler
- Physics 1937 by Hans Thirring
- Physics 1937 by Franz Aigner
- Physics 1937 by Ludwig Flamm
- Physics 1937 by Heinrich Mache
- Physics 1937 by Ludwig Plate
- Physics 1940 by Enrico Fermi
- Physics 1948 by George Joos
- Physics 1949 by Edoardo Amaldi
- Physics 1949 by Friedrich Dessauer
- Physics 1949 by Nathaniel Frank
- Physics 1950 by Georg Hettner
- Physics 1950 by James Franck
- Physics 1950 by Enrico Fermi
- Physics 1951 by K Bechert
- Physics 1951 by Meghnad Saha
- Physics 1951 by Ivo Supek
- Physics 1951 by Walther Kossel



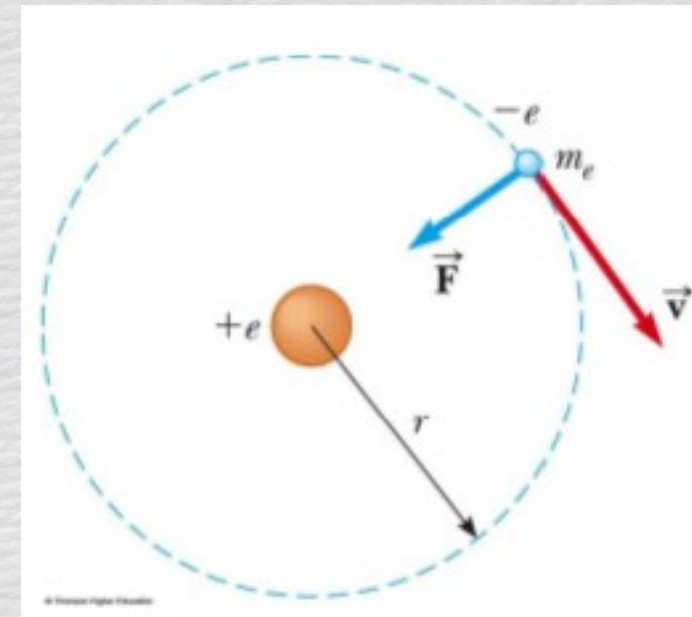
Modelo atómico de Schrödinger (1924)

- Los e- son ondas de materia que se distribuyen en el espacio según la función de ondas (Ψ):
- Los e- se distribuyen en orbitales que son regiones del espacio con una alta probabilidad de encontrar un e-.
- Se tienen en cuenta los siguientes números cuánticos:
 - Número cuántico principal (n)
 - Número cuántico secundario o Azimutal (l)
 - Número cuántico magnético (m)
 - Número de espín (s)
- En un átomo no puede haber e- con los cuatro números cuánticos iguales



Modelo atómico de Bohr (1913)

- Naturaleza corpuscular de la luz: $E = h\nu = hc/\lambda$
- El electrón de carga $(-e)$ del átomo de H **describe una órbita circular de radio r** alrededor del núcleo de carga $+e$ (Z : protones). Por lo tanto la fuerza coulombiana debe ser igual y de signo contrario a la fuerza centrípeta que mantiene la órbita del electrón de masa m :



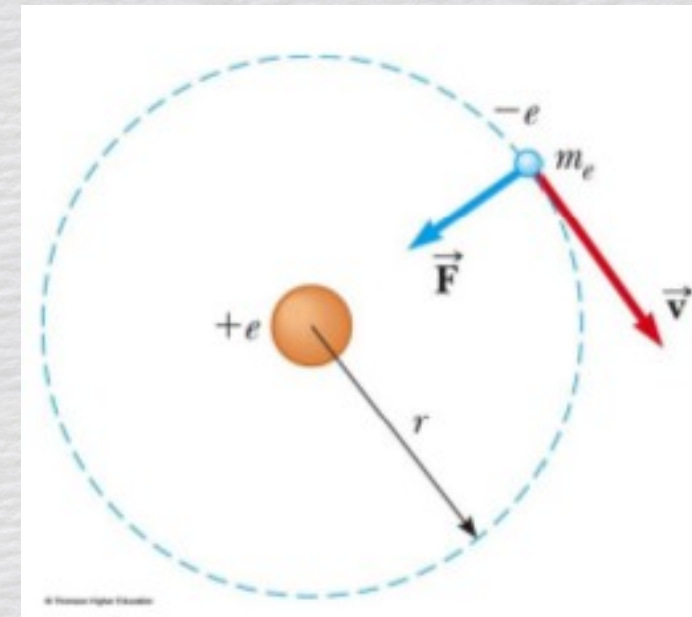
Modelo atómico de Bohr (1913)

Naturaleza corpuscular de la luz: $E = h\nu = hc/\lambda$

- El electrón de carga $(-e)$ del átomo de H describe una órbita circular de radio r alrededor del núcleo de carga $+e$. Por lo tanto la fuerza coulombiana debe ser igual y de signo contrario a la fuerza centrípeta que mantiene la órbita del electrón de masa m :

$$f = -\frac{Ze^2}{r^2} \quad (k) \qquad F_c = -\frac{mv^2}{r}$$

$$v^2 = \frac{Ze^2}{mr} \quad (k)$$



Modelo atómico de Bohr (1913)

Las órbitas permitidas para el electrón son todas aquellas en las que el momento angular orbital del electrón es un múltiplo entero de $h/2\pi$.

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$$

$$\vec{p} = m\vec{v}$$

Modelo atómico de Bohr (1913)

Las órbitas permitidas para el electrón son todas aquellas en las que el momento angular orbital del electrón es un múltiplo entero de $h/2\pi$.

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$$

$$\vec{p} = m\vec{v}$$

Si se trata de una órbita circular:

$$l = rmv \sin 90^\circ = mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

l representa el módulo del vector momento angular y n es un número natural, que se denomina “**número cuántico principal**”

Modelo atómico de Bohr (1913)

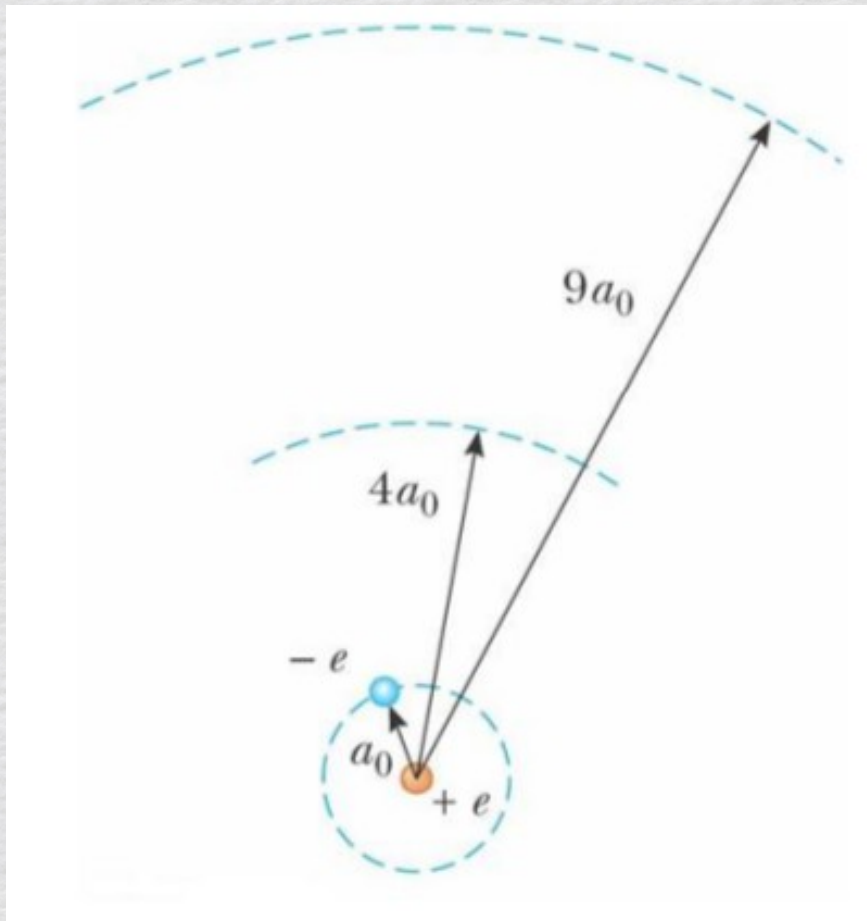
$$v^2 = \frac{Ze^2}{mr} \quad mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

$$v_n = \frac{2\pi Ze^2}{(k) nh}$$

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2 k} = 0.529 \times 10^{-8} n^2 \text{ cm}$$

A_0

Radio permitidos del átomo de Bohr



$$A_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

$$r = n^2 \frac{A_0}{Z}$$

$$v_n = \frac{2\pi Z e^2}{nh}$$

Energía total del átomo de Bohr

- Energía cinética del electrón:

$$K = \frac{1}{2} mv^2$$

Energía total del átomo de Bohr

- Energía cinética del electrón:

$$K = \frac{1}{2} mv^2$$

- Energía potencial:

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

$$V(r) = - \int_{\infty}^r \left(- \frac{Ze^2}{r^2} \right) dr = - \frac{Ze^2}{r}$$

Energía total del átomo de Bohr

- Energía cinética del electrón:

$$K = \frac{1}{2} mv^2$$

- Energía potencial:

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

$$V(r) = - \int_{\infty}^r \left(- \frac{Ze^2}{r^2} \right) dr = - \frac{Ze^2}{r}$$

- Energía total:

$$E = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

Energía total del átomo de Bohr

- Energía cinética del electrón:

$$K = \frac{1}{2} mv^2$$


- Energía potencial:

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

$$V(r) = - \int_{\infty}^r \left(- \frac{Ze^2}{r^2} \right) dr = - \frac{Ze^2}{r}$$

- Energía total:

$$E = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{Ze^2}{r}$$


$$v^2 = \frac{Ze^2}{mr}$$

Energía total del átomo de Bohr

- Energía cinética del electrón:

$$K = \frac{1}{2} mv^2$$

- Energía potencial:

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

$$V(r) = - \int_{\infty}^r \left(- \frac{Ze^2}{r^2} \right) dr = - \frac{Ze^2}{r}$$

- Energía total:

$$E = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

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

Energía total del átomo de Bohr

- Energía cinética del electrón:

$$K = \frac{1}{2} mv^2$$

- Energía potencial:

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

$$V(r) = - \int_{\infty}^r \left(- \frac{Ze^2}{r^2} \right) dr = - \frac{Ze^2}{r}$$

- Energía total:

$$E = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

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

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Ze^2}$$

Energía total del átomo de Bohr

- Energía cinética del electrón:

$$K = \frac{1}{2} mv^2$$

- Energía potencial:

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

$$V(r) = - \int_{\infty}^r \left(- \frac{Ze^2}{r^2} \right) dr = - \frac{Ze^2}{r}$$

- Energía total:

$$E = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

$$E_n = - \frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2 h^2} = - 13.6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

Energía total del átomo de Bohr

- La cuantización de r , v y E ocurren solamente cuando el electrón está ligado al átomo.
- Cuando el electrón ocupa la primera órbita $n = 1$, el sistema tiene el nivel más bajo de energía permitido y se dice que está en el nivel fundamental.
- En el caso del H, el $n = 1$ corresponde a $E_1 = -13.6 \text{ eV}$.

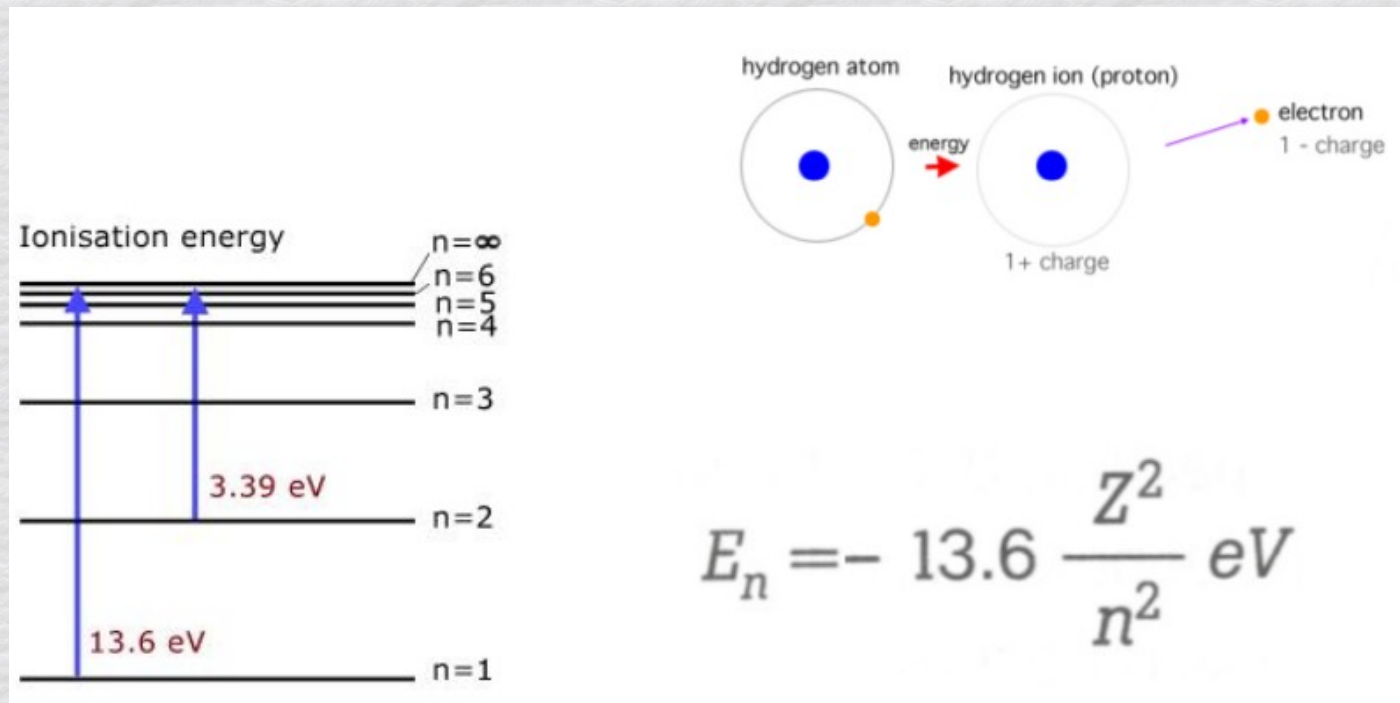
$$E_n = - \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 h^2} = - 13.6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

Energía total del átomo de Bohr

Un átomo de H en el nivel fundamental debe recibir como mínimo una energía de 13.6 eV para que su único e- pueda ser liberado.

El proceso mediante el cual se libera el e- --> **ionización** y la energía necesaria para ionizar el átomo desde el nivel fundamental se denomina potencial de ionización del átomo.

El proceso inverso a la ionización se denomina **recombinación**.



“Cuantización” de la radiación

- Un átomo puede emitir o absorber energía solo cuando el e- salta de una órbita a otra, estando éstas ligadas o no al átomo.
- La energía emitida o absorbida es igual a la diferencia entre las energías de las órbitas involucradas.

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

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 h^2}$$

$$\nu_{ik} = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3} \left| \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right|$$

“Cuantización” de la radiación

- Un átomo puede emitir o absorber energía solo cuando el e- salta de una órbita a otra, estando éstas ligadas o no al átomo.
- La energía emitida o absorbida es igual a la diferencia entre las energías de las órbitas involucradas.

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

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 h^2}$$

$$\nu_{ik} = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3} \left| \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right|$$

$$\frac{1}{\lambda_{ik}} = \frac{\nu_{ik}}{c} = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{ch^3} \left| \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right|$$

“Cuantización” de la radiación

- Un átomo puede emitir o absorber energía solo cuando el e- salta de una órbita a otra, estando éstas ligadas o no al átomo.
- La energía emitida o absorbida es igual a la diferencia entre las energías de las órbitas involucradas.

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

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 h^2}$$

$$\frac{1}{\lambda_{ik}} = RZ^2 \left| \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right|$$