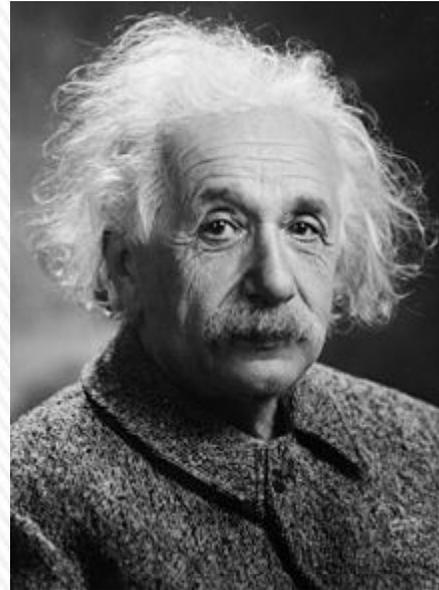


6.3- FÍSICA MODERNA



Max Planck
(1858-1947).
Nobel de Física 1918
Considerado como el fundador de la teoría cuántica (1900)



Albert Einstein
(1879-1955).
Nobel de Física 1921
Autor de la Teoría de la Relatividad,
explicación del efecto fotoeléctrico.



Louis Víctor de Broglie
(1892-1987).
Nobel de Física 1929
Ondas de materia,
descubrimiento ondulatorio del electrón.

Niels Bohr
(1885-1962).
Nobel de Física 1922
Estructura del átomo y mecánica cuántica

ESPECTROS ATÓMICOS

Supongamos que un tubo de vidrio vacío se llena con hidrógeno (o algún otro gas) a baja presión.

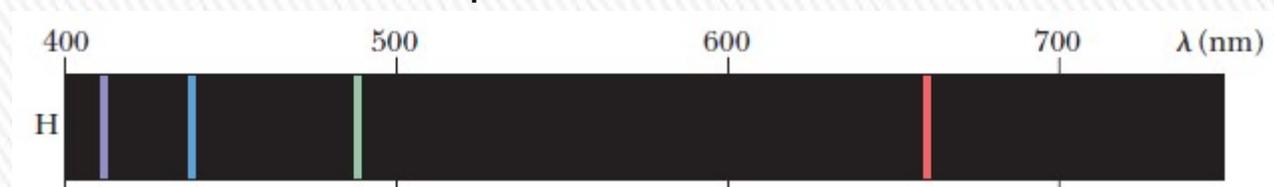
Si entre los electrodos metálicos del tubo se aplica un voltaje lo suficientemente grande como para producir una corriente eléctrica en el gas, el tubo emite luz que tiene un color que depende del gas en el interior. Así es como funciona un tubo de neón.

Cuando la luz emitida se analiza con un espectrómetro, se observan líneas brillantes tenues y cada una tiene una longitud de onda o color diferente.

Esta serie de líneas espectrales se llama **espectro de emisión**.

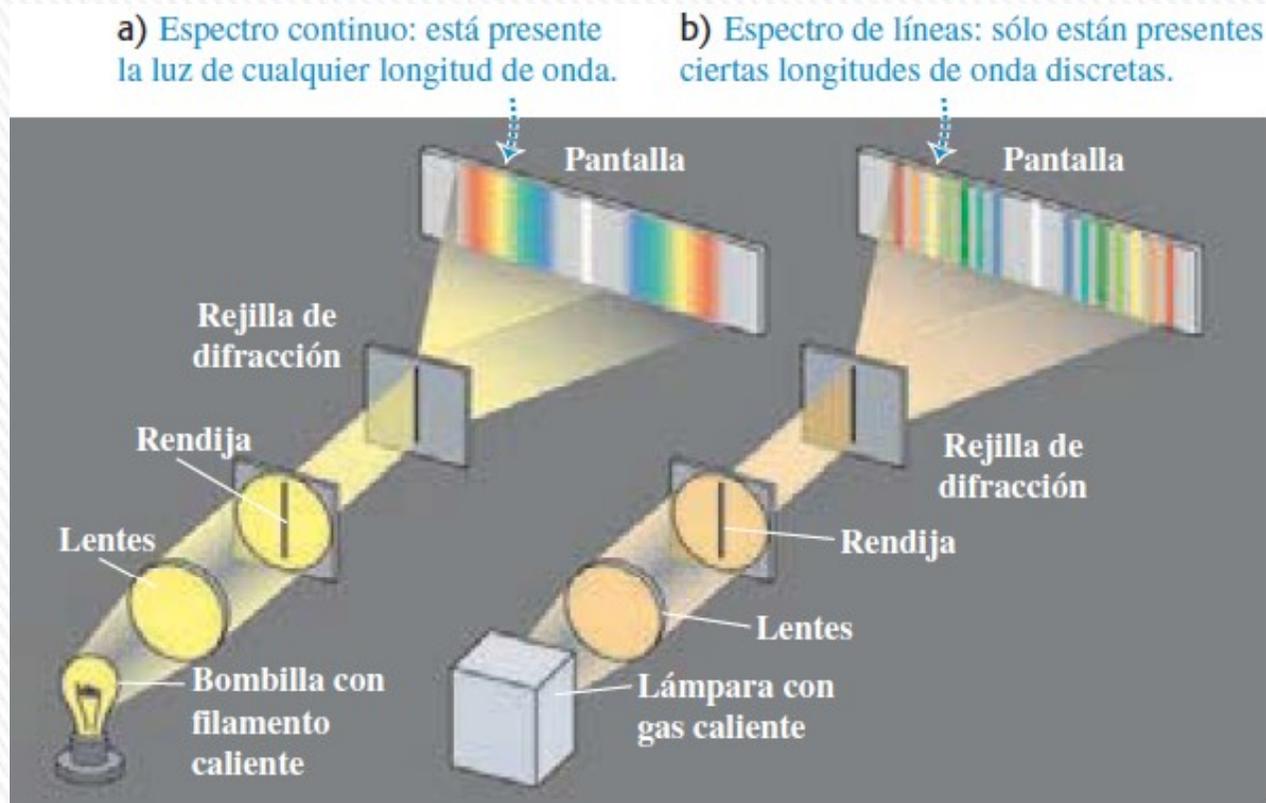
Las longitudes de onda contenidas en tal espectro son características del elemento que emite la luz.

Puesto que ningún par de elementos emite el mismo espectro de líneas, este fenómeno representa una técnica confiable para identificar elementos en una sustancia gaseosa.



El espectro de emisión del hidrógeno incluye cuatro líneas prominentes que ocurren a longitudes de onda de 656,3 nm, 486,1 nm, 434,1 nm y 410,2 nm. En 1885, Johann Balmer (1825-1898) descubrió que las longitudes de onda de éstas y de líneas menos prominentes pueden describirse mediante la simple ecuación empírica.

ESPECTROS ATÓMICOS



Con una rejilla de difracción se pueden separar las λ de un rayo de luz, y formar un espectro.

Fuente sólido caliente o líquido: **espectro continuo** (*aparecen todas las λ*), fuente gas que conduce una descarga eléctrica sólo aparecen algunos colores en forma de líneas paralelas nítidas y aisladas.

Un espectro de esta clase se llama **espectro de líneas**. Cada línea corresponde a una longitud de onda y frecuencia definida.

ESPECTROS ATÓMICOS

Hacia fines siglo XIX: se tenían numerosos datos sobre la emisión de luz por átomos de un gas al ser excitados por una descarga eléctrica.

El análisis con espectroscopio permitía determinar una serie discreta de rayas de distintos colores (distintas λ), con separación e intensidades de los rayos características de cada elemento.

Las longitudes de onda de estos rayos fueron determinadas con gran exactitud y se buscaron fórmulas que expresaran las regularidades en los espectros.

La primera fue obtenida en 1885 por Johann Balmer: λ de algunos rayos del espectro de hidrógeno (serie Balmer) en nm:

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

En 1888 se alcanzó una fórmula general para espectros de varios elementos (Rydberg).

Para caso del hidrógeno era: $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ con $m = 3, 4, 5, 6 \dots$

R_H constante de Rydberg para el hidrógeno con $R_H = 1,0973732 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$.

La primera línea en la serie de Balmer, a 656,3 nm, corresponde a $n = 3$ en la ecuación anterior, la línea a 486,1 nm corresponde a $n = 4$, etc.



ESPECTROS ATÓMICOS

Además de la serie de Balmer de líneas espectrales, tiempo después se descubrió la serie de Lyman en el ultravioleta lejano y las longitudes radiadas se describen mediante una ecuación similar, pero con 1^2 en lugar de 2^2 en la ecuación anterior y el entero n mayor que 1.

La serie de Paschen corresponde a longitudes de onda mayores que la serie de Balmer, pero con 3^2 en lugar de 2^2 en la ecuación y $n > 3$.

Estos modelos, junto con muchas otras observaciones, se pueden combinar para producir la ecuación de Rydberg:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{donde } m \text{ y } n \text{ son enteros positivos y } n > m.$$

Además de emitir luz a longitudes de onda específicas, un elemento puede absorber luz a longitudes de onda específicas. Las líneas espectrales que corresponden a este proceso forman lo que se conoce como un **espectro de absorción**.

Un espectro de absorción se puede obtener al pasar un espectro de radiación continuo (uno que contenga todas las longitudes de onda) a través de un vapor del elemento a analizar.

El espectro de absorción consiste en una serie de líneas oscuras superpuestas sobre el espectro de otro modo brillante y continuo.

ESPECTROS ATÓMICOS

Cada línea en el espectro de absorción de un elemento dado coincide con una línea en el espectro de emisión del elemento.

Si el hidrógeno es el vapor que absorbe, por ejemplo, las líneas oscuras aparecerán a las longitudes de onda visibles 656,3 nm, 486,1 nm, 434,1 nm y 410,2 nm.

El espectro de absorción de un elemento tiene muchas aplicaciones prácticas.

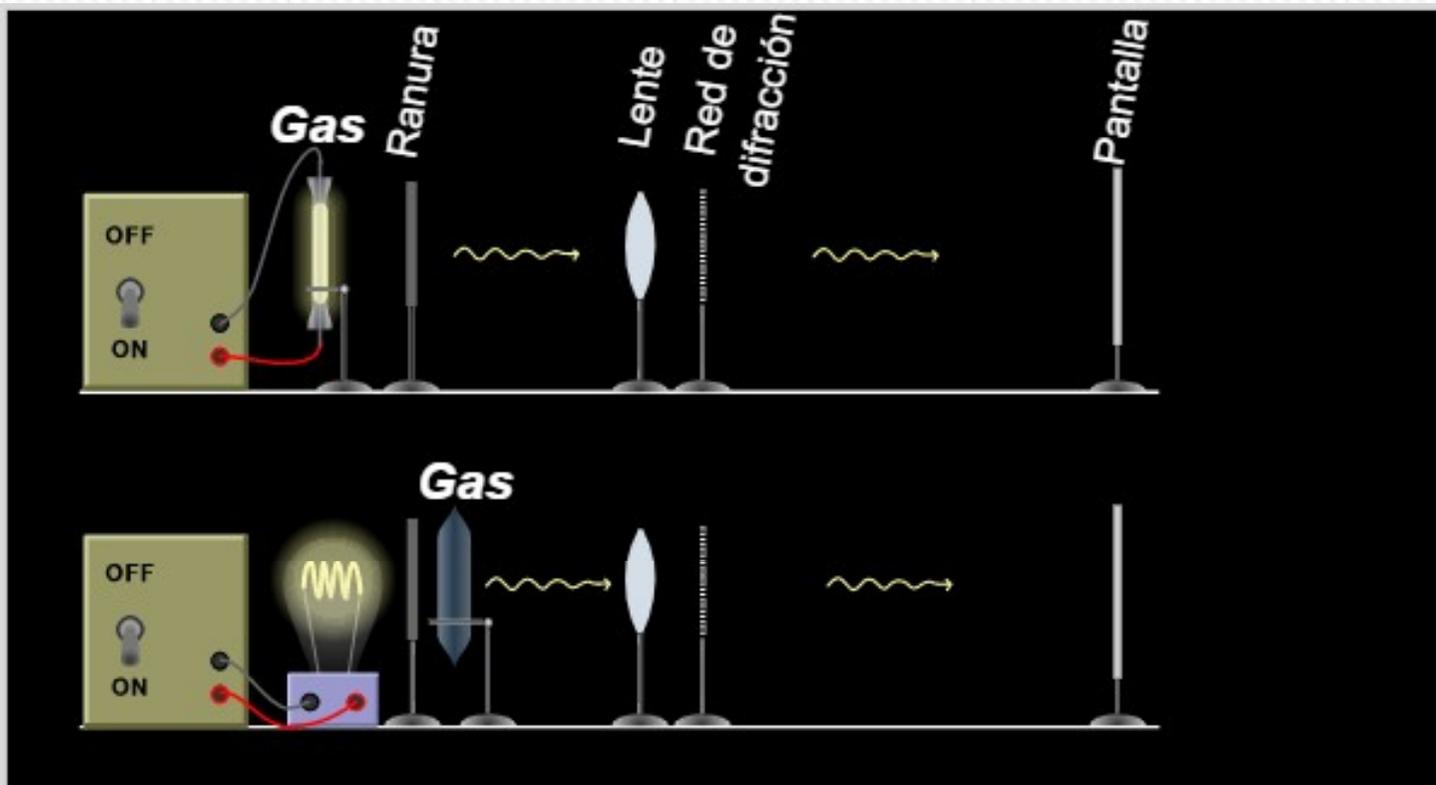
Por ejemplo, el espectro continuo de la radiación emitida por el Sol debe pasar a través de los gases más fríos de la atmósfera solar antes de llegar a la Tierra.

Las diversas líneas de absorción que se observan en el espectro solar sirvieron para identificar elementos en la atmósfera solar, incluido el helio, que anteriormente se desconocía.

La ecuación de Rydberg no podía ser explicada a través de la física clásica, recién pudo explicarse a través del modelo del átomo de Bohr.



ESPECTROS DE LÍNEAS



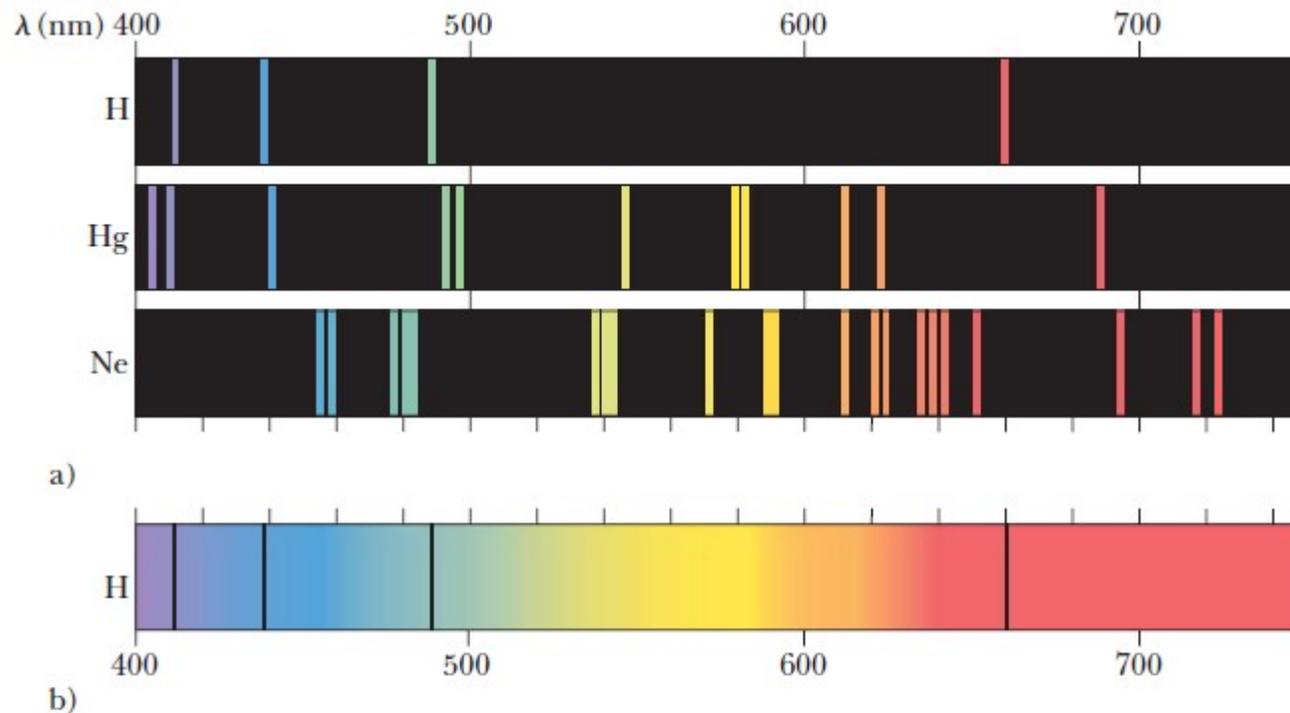
Espectro de
emisión

Espectro de
absorción

Cada átomo es capaz de emitir o absorber radiación electromagnética, aunque sólo en algunas frecuencias que son características propias de cada uno de los diferentes elementos químicos. Al aportarle energía se estimula un determinado elemento en su fase gaseosa, sus átomos emiten radiación en ciertas frecuencias del visible, que constituyen su **espectro de emisión**. Si el mismo elemento, también en estado de gas, recibe radiación electromagnética, absorbe en ciertas frecuencias del visible, precisamente las mismas en las que emite cuando se estimula mediante calor. Este será su **espectro de absorción**.

COMPORTAMIENTO CORPUSCULAR DE LAS ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS

ESPECTROS DE LÍNEAS



a) **Espectros de líneas de emisión** para el hidrógeno, el mercurio y el neón.

b) **Espectro de absorción** del hidrógeno.

Las líneas oscuras de absorción se presentan en las mismas longitudes de onda que las líneas de emisión del hidrógeno en a)

MODELO DE BOHR DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

Bohr (1913) modelo semi-clásico (**modelo de Bohr**): determina *niveles de energía del hidrógeno ajustándose a los valores determinados a partir de los espectros.*

Modelo planetario de Rutherford:

¿Qué mantenía a los electrones con carga negativa a distancias relativamente grandes ($\approx 10^{-10}$ m) del núcleo tan pequeño ($\approx 10^{-14}$ m) con carga positiva, a pesar de su atracción electrostática?

Rutherford sugirió que quizá los electrones *giraban en órbitas* en torno al núcleo, justo como los planetas giran alrededor del Sol.

Según la teoría electromagnética clásica, toda carga que acelera (ya sea oscilante o giratoria) irradia ondas electromagnéticas y *la frecuencia de las ondas electromagnéticas emitidas debe ser igual a la frecuencia de revolución.* Si los electrones irradian energía, sus rapidez angular cambiarían en forma continua, y emitirían un espectro *continuo* y *no los espectros de líneas que se observan en realidad.*

Bohr hace propuesta revolucionaria: **un electrón en un átomo puede moverse en torno al núcleo en ciertas órbitas estables, circulares, sin emitir radiación, al contrario de las predicciones de la teoría electromagnética clásica**



MODELO DE BOHR DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

Combina: teoría cuántica original de Planck, concepto de Einstein de fotón, modelo planetario de Rutherford y la mecánica newtoniana.

4 postulados revolucionarios:

1. El electrón se mueve en órbitas circulares alrededor del protón bajo la influencia de fuerza eléctrica de atracción.
2. Sólo ciertas órbitas del electrón son estables. Cuando está en alguno de estos **estados estacionarios, el electrón no emite energía en forma de radiación.**
3. La radiación se emite por el átomo cuando el electrón hace una transición de una órbita inicial más energética a una órbita de menor energía.

La frecuencia f del fotón emitido está dada por: $E_i - E_f = hf$ ($E_i > E_f$)

Un fotón incidente puede ser absorbido por el átomo, pero sólo si fotón tiene una energía igual exactamente a la diferencia entre energía de un estado permitido del átomo y un estado de energía superior. Una vez ocurrida la absorción, el fotón desaparece y el átomo hace una transición al estado de energía superior.

4. Radio de la órbita permitida: La circunferencia de la órbita de un electrón debe contener un número entero de longitudes de onda de De Broglie: $2\pi r = n\lambda$, y como la longitud de onda de De Broglie de un electrón es $\lambda = h/(m_e v)$, por lo que se puede como: $m_e v r = h/2\pi$. Esta ecuación se puede expresar a través del momento angular orbital del electrón L es igual a un múltiplo entero de $\hbar = h/2\pi$

$n = 1, 2, 3, \dots$; m_e masa del electrón, v_n la rapidez del electrón en su órbita y r_n radio orbital.

$$L_n = m_e v_n r_n = n\hbar = n \frac{h}{2\pi}$$

MODELO DE BOHR DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

Cada valor de n corresponde a un valor permitido del radio de la órbita, r_n , y una rapidez v_n correspondiente.

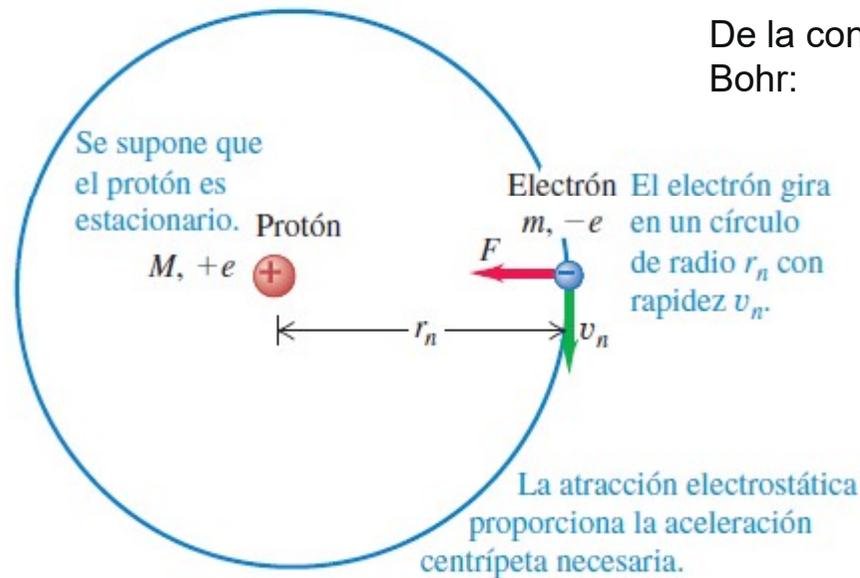
El valor de n para cada órbita se llama **número cuántico principal de la órbita**.

$$L_n = m_e v_n r_n = n\hbar = n \frac{h}{2\pi}$$

2da. Ley de Newton al movimiento del electrón

$$m_e \frac{v_n^2}{r_n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_n^2}$$

De la condición de cuantización de Bohr: $v_n = \frac{nh}{2\pi m_e r_n}$



Radio de las órbitas: $r_n = \epsilon_0 \frac{h^2}{\pi m_e e^2} n^2$

Rapidez orbital: $v_n = \frac{e^2}{2\epsilon_0 h n}$

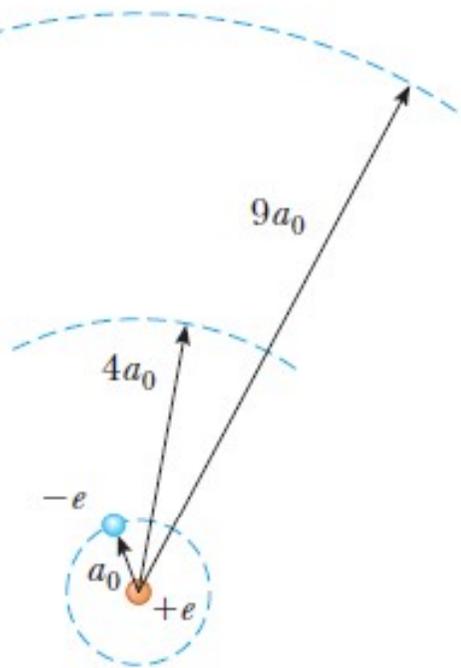
El radio más pequeño corresponde a $n=1$. Se representa con a_0 a este radio mínimo, que se conoce como **radio de Bohr**

Modelo de Bohr átomo de hidrógeno. Electrón girando sólo puede estar en órbitas específicas de radios discretos.

$$a_0 = \epsilon_0 \frac{h^2}{\pi m_e e^2} = 0,0529 \text{ (nm)}$$

MODELO DE BOHR DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

$$r_n = a_0 n^2$$



Primeras tres órbitas del átomo de hidrógeno circulares que predice el modelo de Bohr.

$$K_n = \frac{1}{2} m_e v_n^2 = \frac{1}{\epsilon_0^2} \frac{m_e e^4}{8n^2 h^2}$$

Energía potencial eléctrica del átomo de hidrógeno:

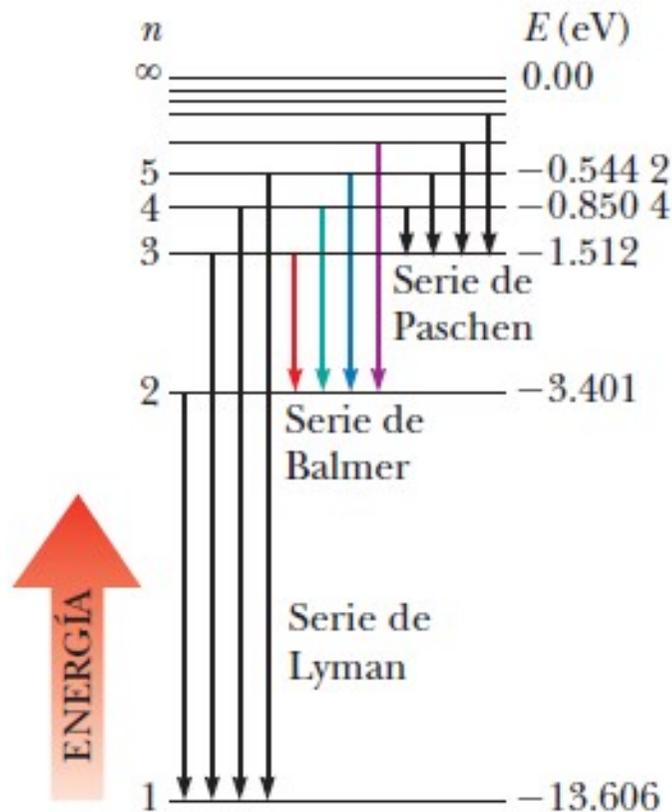
$$U = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 r} = \frac{(-e)e}{4\pi \epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

$$U_n = -\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2}{r_n} = -\frac{1}{\epsilon_0^2} \frac{m_e e^4}{4n^2 h^2}$$

$$E_n = K_n + U_n = -\frac{1}{\epsilon_0^2} \frac{m_e e^4}{8n^2 h^2}$$

$$E_n = -\frac{1}{\epsilon_0^2} \frac{m_e e^4}{8n^2 h^2} = -\frac{13,606 \text{ eV}}{n^2}$$

MODELO DE BOHR DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO



$$E_n = -\frac{1 m_e e^4}{\epsilon_0^2 8n^2 h^2} = -\frac{13,606 \text{ eV}}{n^2}$$

Sólo las energías que satisfagan esta ecuación están permitidas.

Nivel energía más bajo, es el llamado, **estado fundamental o base**, tiene $n=1$ y

$$E_1 = -13,606 \text{ eV.}$$

El siguiente nivel de energía, el primer estado excitado, tiene $n=2$ y una energía

$$E_2 = E_1/2^2 = -3,401 \text{ eV.}$$

La figura muestra un diagrama de niveles de energía que muestra las energías de dichos estados estacionarios y los correspondientes números cuánticos.

El nivel superior, que corresponde a $E = 0$ y $n \rightarrow \infty$, representa el estado para el cual el electrón se libera por completo del átomo. En este estado las energías cinética y potencial del electrón son ambas cero, lo cual significa que el electrón está en reposo infinitamente lejos del protón.

La energía mínima requerida para ionizar el átomo (esto es, para removerlo por completo del electrón) se llama **energía de ionización**.

La energía de ionización para el hidrógeno es 13,6 eV (otro logro del modelo).

MODELO DE BOHR DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

Como la frecuencia f de la radiación emitida en el salto del electrón está dado por: $E_i - E_f = hf$; y la energía de los distintos estados cuánticos está dada por:

$$E_n = -\frac{1}{\epsilon_0^2} \frac{m_e e^4}{8n^2 h^2}$$

y de acuerdo al tercer postulado de Bohr, si el electrón salta de una órbita con número cuántico n_i a una segunda órbita con número cuántico n_f , es decir de una órbita exterior a una interior, emite un fotón de frecuencia f dada por

$$f = \frac{E_i - E_f}{h} = \frac{1}{\epsilon_0^2} \frac{m_e e^4}{8h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (n_f < n_i)$$

Para convertir esta ecuación en una análoga a la ecuación de Rydberg, sustituimos $f = c/\lambda$ y dividimos ambos lados por c , y obtenemos

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} = \frac{1}{\epsilon_0^2} \frac{m_e e^4}{8ch^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad R_H = \frac{1}{\epsilon_0^2} \frac{m_e e^4}{8ch^2}$$

Al sustituir los valores de las constantes se comprueba que este valor teórico para la constante de Rydberg está en excelente concordancia con el valor derivado experimentalmente.

MODELO DE BOHR DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

Cuando Bohr demostró esta concordancia, se reconoció como un gran logro de su teoría.

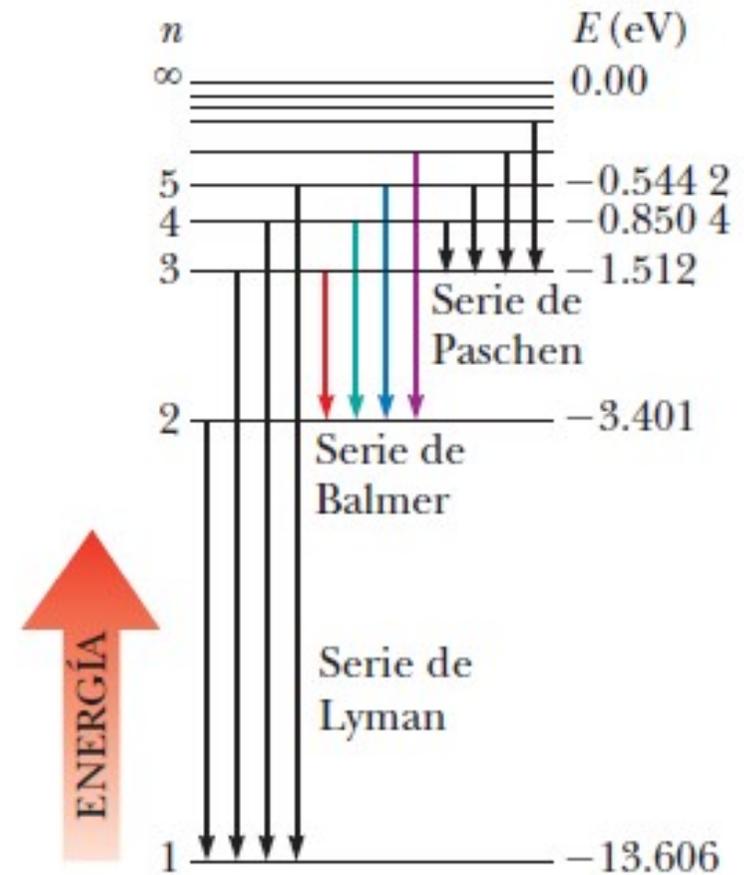
Es posible usar la ecuación anterior para evaluar las longitudes de onda para las diversas series en el espectro del hidrógeno.

Por ejemplo, en la serie de Balmer, $n_f = 2$ y $n_i = 3, 4, 5, \dots$

El diagrama de niveles de energía para el hidrógeno que se muestra indica el origen de las líneas espectrales.

Las transiciones entre niveles se representan mediante flechas verticales.

Observe que, siempre que una transición ocurre entre un estado designado por n_i a uno designado por n_f (donde $n_i > n_f$), se emite un fotón con una frecuencia $(E_i - E_f)/h$.

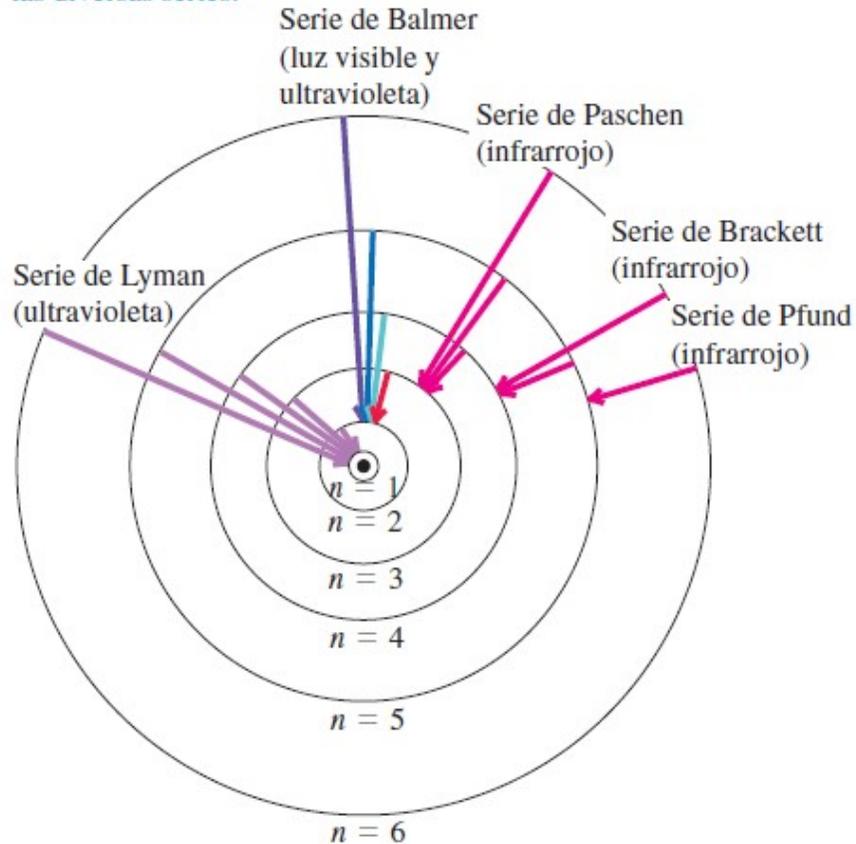


Este proceso se puede interpretar del modo siguiente: las líneas en la parte visible del espectro de hidrógeno surgen cuando el electrón salta de la órbita tercera, cuarta o incluso superior, a la segunda órbita.

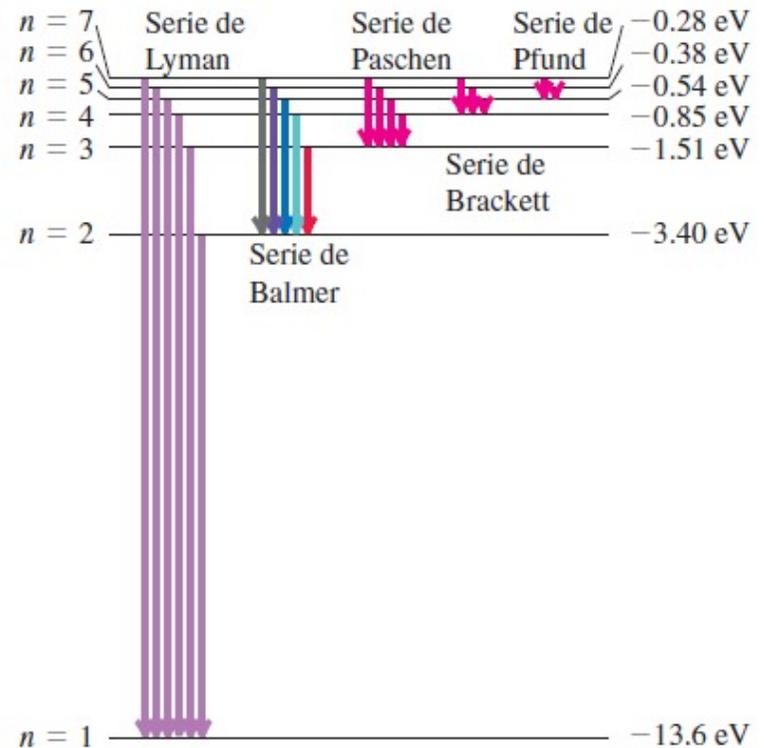
La teoría de Bohr predice exitosamente las longitudes de onda de todas las líneas espectrales observadas del hidrógeno

MODELO DE BOHR DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

a) Órbitas “permitidas” de un electrón para el modelo de un átomo de hidrógeno, según Bohr (no está a escala). Las flechas indican las transiciones causantes de algunas de las líneas de las diversas series.

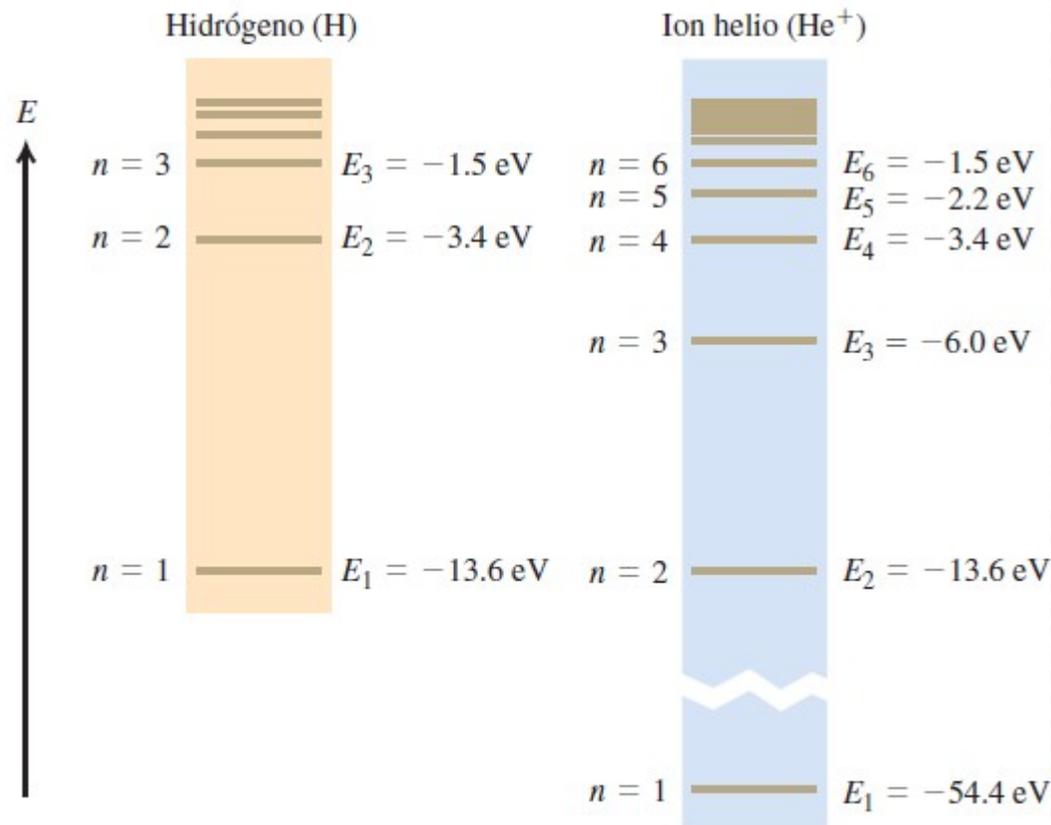


b) Diagrama de niveles de energía para el hidrógeno; muestra algunas transiciones correspondientes a las diversas series.



Átomos hidrogenoides

Modelo de Bohr se puede extender a otros átomos de un electrón: helio simplemente ionizado (He^+), el litio doblemente ionizado (Li^{+2}), etc.: **átomos hidrogenoides**.



La carga nuclear es Ze , con Z número atómico (cantidad de protones del núcleo). El efecto de Z en el análisis anterior es reemplazar Ze^2 donde quiera que aparezca e^2 . Los radios de las órbitas r_n se vuelven menores por un factor de Z , y los niveles de energía E_n se multiplican por Z^2 .

$$r_n = \frac{1}{n^2} \frac{a_0}{Z}$$

$$E_n = -\frac{1}{\epsilon_0^2} \frac{m_e Z^2 e^4}{8n^2 h^2}$$

Niveles de energía del H y del He^+ . La ecuación de la energía se multiplica por $Z^2 = 4$ para el He^+ , por lo que la energía de un ion He^+ con determinada n casi es exactamente igual a cuatro veces la de un átomo de H con la misma n . (Hay pequeñas diferencias, del orden del 0,05%, porque las masas reducidas son ligeramente diferentes.)

Limitaciones del modelo

Modelo de Bohr predice correctamente energía de ionización para el hidrógeno y las características generales del espectro del hidrógeno.

- 1) No es adecuado para espectros de átomos más complejos y no explica detalles sutiles del espectro del hidrógeno (líneas que no son únicas sino que c/u es un grupo de líneas muy cercanas entre sí).
- 2) El electrón en un átomo de hidrógeno no se mueve en un círculo plano alrededor del núcleo, sino que describe una esfera.
- 3) La cantidad de momento angular del átomo en el estado fundamental es cero y no \hbar .
- 4) Un electrón que se mueve en una de las órbitas circulares de Bohr forma un circuito de corriente, y debería producir un momento magnético. Sin embargo, un átomo de hidrógeno en su nivel fundamental *no tiene momento magnético* debido a su movimiento orbital.

No tuvieron éxito los intentos de modelar átomos con dos o más electrones.

Este modelo fue sustituido por otro más complejo...un **“modelo cuántico”**