

3

Espectros atómicos, modelo de Bohr y vieja teoría cuántica

A fin de alcanzar la Verdad, es necesario, alguna vez en la vida, poner todo en duda —hasta donde sea posible.

R. DESCARTES

NIELS BOHR y MAX PLANCK. (Tomada de Hecht, *Physics in Perspective*, © 1980. Addison-Wesley Publishing Co. Cortesía de The Royal Danish Ministry for Foreign Affairs, Press Dept.)



3.0 INTRODUCCION

En este capítulo presentamos un análisis de la manera en que fue redondeándose el conocimiento de la estructura atómica debido al reforzamiento mutuo entre teoría y experimento.

La emisión y absorción de luz por los átomos, así como su comportamiento químico periódico, fueron evidencias experimentales que permitieron renovar, justificar y ampliar el modelo cuántico. De igual forma, éste permitió comprender el comportamiento de los sistemas atómicos y plantear mejor los experimentos.

La ciencia moderna es teoría más experimentación planeada, y eso es precisamente lo que puede apreciarse durante el desarrollo de este capítulo y los que le suceden.

Aquí analizamos el papel jugado por la espectroscopia (Sec. 3.1 y otras subsecciones posteriores), el fracaso del modelo clásico del átomo (Sec. 3.2) y cómo el modelo cuántico de Bohr resolvió el problema para el átomo de hidrógeno, pero falló en el intento para átomos multielectrónicos (Sec. 3.3). Continúa el estudio con las adiciones de Sommerfeld al modelo de Bohr (Sec. 3.4) y algunas de las consecuencias trascendentes de este modelo, tanto en el diseño de nuevos experimentos que mostrasen la cuantización, la interpretación de hechos espectroscópicos y la producción de rayos X, lo que condujo a la clasificación correcta de los elementos de acuerdo con su número atómico (Sec. 3.5).

3.1 ESPECTRO DE LOS ELEMENTOS

En el capítulo anterior (Sec. 2.5.2) describimos el espectro electromagnético como el conjunto de ondas de todas las frecuencias en las que se presenta la radiación electromagnética. Posteriormente, en las secciones 2.6 y 2.7, observamos que un cuerpo sólido caliente puede emitir y absorber todo tipo de radiación; es decir, tiene espectros de emisión y de absorción continuos. La interacción entre materia y radiación en un gas (a condiciones ordinarias) no sigue este mismo patrón de comportamiento, como se verá en esta sección.

La ciencia que se encarga del estudio de la radiación electromagnética emitida o absorbida por las sustancias, se conoce con el nombre de *espectroscopia*. Su importancia para el químico es actualmente indiscutible, pues se ha convertido en una herramienta insustituible para la identificación y caracterización de compuestos.

En esta sección y en las dos subsiguientes analizaremos el papel que desempeñó la espectroscopia en el desarrollo del primer modelo atómico cuántico: el de Niels Bohr.

3.1.1 Espectro de emisión

Desde hace mucho tiempo se conoce que los gases emiten luz cuando son excitados.

Algunos de los mecanismos para lograrlo son:

- a) Calentando el gas a alta temperatura.
- b) Colocando en la llama los vapores de una sustancia.
- c) Produciendo una descarga eléctrica en el interior del gas.
- d) Provocando la circulación de corriente eléctrica en un gas a baja presión.

La radiación emitida por los gases puede separarse en sus diferentes longitudes de onda por medio de un prisma, como lo muestra la figura 3.1. En un principio, se realizaron observaciones visuales y posteriormente se emplearon pantallas fluorescentes o placas fotográficas para analizar la naturaleza de la luz producida por emisión.

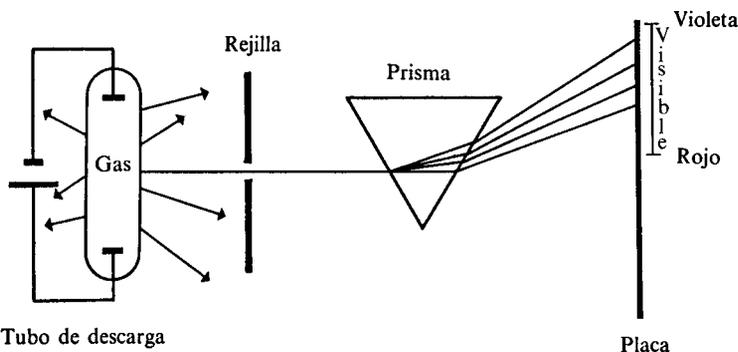


Figura 3.1 Diagrama de un espectrómetro de prisma.

Ejemplos familiares de emisión lo son las lámparas de neón o mercurio. En la naturaleza, las auroras boreales y australes son producto de la emisión (en la alta y enrarecida atmósfera) debida supuestamente al flujo de partículas cargadas provenientes del Sol.

En 1752, el físico escocés Thomas Melvill, al usar la excitación por llama, encontró que los espectros de los gases no presentaban todos los colores del visible (arco iris), como sucede en sólidos o líquidos, sino sólo parte de ellos, separados por intervalos ausentes de color.

Melvill también reconoció que cada sustancia mostraba diferentes señales brillantes. Por ejemplo, la sal común presenta una coloración amarilla característica cuando se le calienta a la llama. Actualmente se sabe que el vapor de

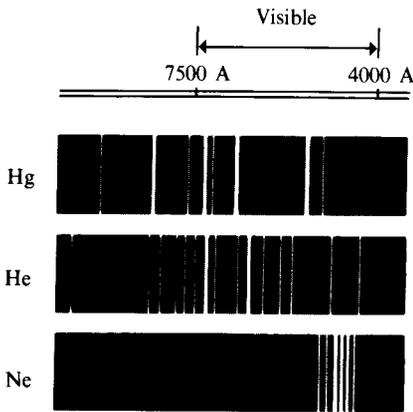


Figura 3.2 Parte del espectro de emisión del mercurio, del helio y del neón.

sodio sólo presenta dos líneas prominentes en la porción visible del espectro, con longitudes de onda¹:

$$\text{Na: } \begin{aligned} \lambda_1 &= 5889.95 \text{ \AA} \\ \lambda_2 &= 5895.92 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Otros elementos presentan un espectro de emisión más complejo, como se muestra en la figura 3.2. Por ejemplo, la radiación emitida por vapores de hierro está compuesta por más de 6000 líneas brillantes en la región visible.

PROBLEMA 3.1 Investigue experimentalmente cuál es la coloración predominante cuando se exponen a la llama sales de los siguientes metales: sodio, potasio, calcio, estroncio, bario, cobre, hierro, cobalto y níquel.

Como vemos, aun elementos que presentan comportamientos químicos similares, como He y Ne, tienen un espectro de emisión radicalmente diferente. *Cada gas puede identificarse a partir de su espectro de líneas*, y ello puede hacerse con tanta precisión como la identificación de personas por sus huellas digitales.

En 1860 y 1861 los trabajos de Kirchhoff y del químico Robert Bunsen, considerados como los creadores del espectroscopio, condujeron al descubrimiento de dos nuevos elementos: rubidio y cesio. Ello ocurrió al analizar el espectro de emisión del vapor de cierta agua mineral, cuando encontraron líneas no atribuibles a ningún otro elemento conocido.

El análisis espectroscópico de meteoritos reveló, en esa época, que estaban constituidos por elementos también existentes en la Tierra.

¹ Antes de tenerse un alto poder de resolución en los aparatos, sólo se identificaba una línea alrededor de los 5890 Å.

3.1.2 Espectro de absorción

Desde los experimentos realizados por Isaac Newton (1642-1727) en 1666, al pasar la luz del Sol a través de un prisma, se pensaba que ésta consistía en un espectro continuo. En 1802, William Hyde Wollaston (1766-1828) halló siete líneas oscuras espaciadas irregularmente. Doce años más tarde, en 1814, Joseph von Fraunhofer (1787-1826) amplió esos experimentos con mejor instrumental, encontrando varios cientos de líneas oscuras. Algunas de las más importantes se muestran en la figura 3.3, a la que dio los nombres *A*, *B*, *C*, etc.

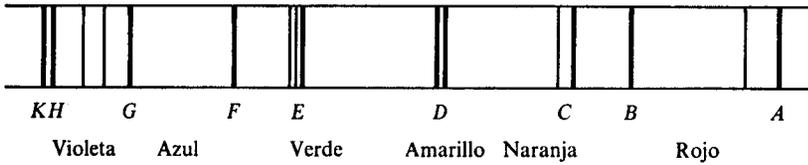


Figura 3.3 Líneas oscuras de Fraunhofer en la parte visible del espectro solar. Actualmente se conocen más de 15 000 líneas oscuras, parte de las cuales corresponden al visible.

El análisis de la luz emitida por las estrellas muestra también líneas oscuras similares, muchas de las cuales corresponden casi exactamente a las del Sol, aunque la longitud de onda se mueve ligeramente hacia la región roja del espectro².

Pronto se supo que las líneas *D* correspondían, precisamente, a la pareja de líneas brillantes del espectro de emisión del sodio de la ecuación (3-1). Fue Kirchhoff nuevamente quien contribuyó al esclarecimiento de la aparición de las líneas oscuras. En aquel tiempo se creía que la luz emitida por los sólidos incandescentes consistía en un espectro totalmente continuo. Kirchhoff interpuso vapor de sodio (a menor temperatura que la del sólido que producía la luz) y aparecieron, después del paso de la radiación por el prisma, las dos líneas *D* del espectro solar. En la figura 3.4 se muestra cómo coinciden otras líneas de los espectros de absorción y emisión del sodio.

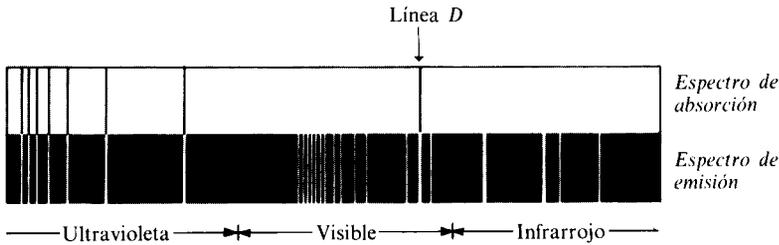


Figura 3.4 Comparación de los espectros de emisión y absorción del sodio.

² Este *corrimiento hacia el rojo* se debe a que las estrellas se alejan de la Tierra, confirmando que el universo se encuentra en un periodo de expansión. En 1842, Christian Johann Doppler predijo este cambio de longitudes de onda cuando la fuente de luz y el observador se encuentran en movimiento relativo.

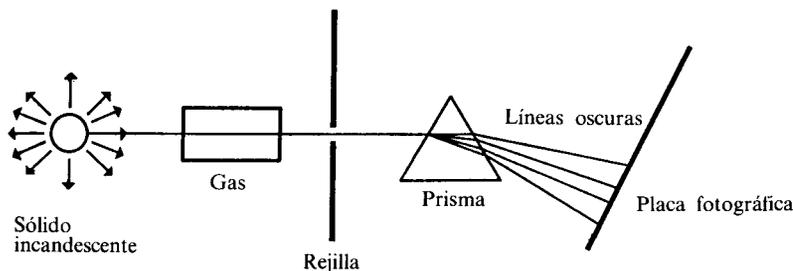


Figura 3.5 Espectrómetro para obtener el espectro de absorción de un gas.

La repetición del experimento con otros gases, colocados en el espectrómetro, como se indica en la figura 3.5, muestra las líneas de absorción características del mismo.

La conclusión de Kirchhoff fue que los gases absorbían luz de longitudes de onda idénticas a algunas de las que emitían después de ser excitados. Propuso entonces que las líneas de Fraunhofer se debían a la existencia de sodio y otros gases en la atmósfera de las estrellas.

Estos elementos absorbían ciertas frecuencias de la luz continua emitida por la estrella. Los espectros estelares dan, por tanto, la clave para obtener la composición química de las estrellas. A la fecha se sabe de esta forma la presencia de más de 60 elementos en la atmósfera solar. Por cierto, la existencia del helio (del griego *helios* = sol) se predijo porque algunas líneas oscuras del Sol no correspondían a ningún elemento conocido³. La espectroscopia es, como se ve, una herramienta tan potente que pudo encontrarse un elemento nuevo a ¡149 millones de kilómetros de distancia! Como este ejemplo, mucho de lo que sabemos del universo ha provenido del análisis espectroscópico de la radiación electromagnética que nos llega a la Tierra.

PROBLEMA 3.2 Idee un experimento para conocer la composición de los gases de la atmósfera de Venus o la ausencia de atmósfera en la Luna.

3.1.3 La fórmula de Balmer

Hacia 1880 se había realizado una gran cantidad de mediciones de longitudes de onda e intensidades de la luz emitida y absorbida por multitud de gases. Sin embargo, no se había progresado en absoluto en la sistematización de toda esta avalancha de datos y mucho menos en la explicación de por qué los gases absorben o emiten en esa forma discontinua. Este periodo se caracterizó por la búsqueda obsesiva de relaciones numéricas entre las líneas espectroscópicas.

³ El 18 de agosto de 1868, seis observadores, entre ellos Frankland (véase Sec. 1.1.4), descubrieron durante un eclipse solar la presencia de una línea amarilla desconocida. Frankland y Lockyer designaron como helio al nuevo elemento que la producía.

Al fin alguien tuvo éxito en 1885. El profesor de escuela Johann Jakob Balmer (1825-1898) había hallado una relación empírica para las longitudes de onda de las cuatro líneas brillantes del espectro visible de emisión del hidrógeno medidas por el espectroscopista Anders Jonas Ångström⁴ (1814-1874).

La relación de Balmer es

$$\lambda = b \left(\frac{n^2}{n^2 - 2^2} \right) \tag{3-2}$$

con $b = 3645.6 \text{ \AA}$. Para $n = 3, 4, 5$ y 6 , los resultados eran casi idénticos a los de Ångström.

PROBLEMA 3.3 Las líneas de emisión medidas por Ångström fueron:

Nombre de la línea	H _α	H _β	H _γ	H _δ
Longitud de onda (Å)	6562.10	4860.74	4340.1	4102.2
Color	Rojo	Verde	Azul	Violeta

Calcule las previstas por la relación de Balmer, así como el porcentaje de error ($|\lambda - \lambda_{\text{exp}}|/\lambda_{\text{exp}} \cdot 100$).

Respuesta

	Balmer	Porcentaje de error
H _α	6562.08	0.0003
H _β	4860.8	0.0012
H _γ	4340	0.0023
H _δ	4101.3	0.0024

En poco tiempo se ratificó que otras nueve líneas del hidrógeno encontradas en espectros estelares coincidían, con la misma precisión, con las previstas por (3-2) usando $n \geq 7$.

El mismo Balmer propuso que otras series de líneas de emisión se encontrarían sustituyendo el 2 del denominador de (3-2) por otros números enteros, pero, como veremos, se equivocó.

3.1.4 Otras series del hidrógeno

Johannes Robert Rydberg (1854-1919), en 1890, encontró dos generalizaciones fundamentales en los espectros de otros elementos. Dado que en su trabajo empleó números de onda

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \tag{3-3}$$

⁴ En honor de este científico se emplea la unidad de longitud $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$. El pequeño círculo encima de la A se debe a la existencia de tal vocal en el alfabeto sueco (å), equivalente a la «o» del castellano.

y no longitudes de onda, vale la pena obtener en función de esta variable la fórmula de Balmer (3-2):

$$\bar{\nu} = \frac{4}{b} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3-4)$$

Rydberg encontró que la constante $4/b$ aparecía también en expresiones aritméticas similares para otros elementos y halló ciertas relaciones entre las líneas correspondientes a diferentes series. En su honor, a $4/b$ se le conoce como la constante de Rydberg, R_H :

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3-5)$$

El valor más reciente para R_H es

$$R_H = 109\,677.581 \text{ cm}^{-1} \quad (3-6)$$

Sobre la ecuación (3-5) sí resulta correcto aplicar la especulación de Balmer, reemplazando 2^2 por otro entero al cuadrado. Es decir, la expresión

$$\boxed{\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)} \quad \text{con } n_1 > n_2 \quad (3-7)$$

resulta reproducir todas las líneas de emisión del hidrógeno. Los científicos que verificaron lo anterior se han incluido en la tabla 3.1.

NOMBRE DE LA SERIE	FECHA DE DESCUBRIMIENTO	VALORES DE n_1 Y n_2	REGION DEL ESPECTRO
Lyman	1906-1914	$n_2 = 1, n_1 = 2, 3, 4$	Ultravioleta
Balmer	1885	$n_2 = 2, n_1 = 3, 4, 5$	Ultravioleta-visible
Paschen	1908	$n_2 = 3, n_1 = 4, 5, 6$	Infrarrojo cercano
Brackett	1922	$n_2 = 4, n_1 = 5, 6, 7$	Infrarrojo intermedio
Pfund	1924	$n_2 = 5, n_1 = 6, 7, 8$	Infrarrojo lejano

Tabla 3.1 Líneas de emisión del hidrógeno

PROBLEMA 3.4 Calcule la longitud de onda de las primeras dos líneas y el límite ($n_1 \rightarrow \infty$) de cada una de las cinco series del hidrógeno incluidas en la tabla 3.1.

Respuesta (En Å)

Lyman:	1215.68,	1025.73, ...,	911.76
Balmer:	6564.70,	4862.74, ...,	3647.05
Paschen:	18 756.3,	12 821.7, ...,	8205.59
Brackett:	40 522.8,	26 258.8, ...,	14 588.2
Pfund:	74 598.8,	46 537.9, ...,	22 794.1

Antes de que se verificara la existencia de otras series para el hidrógeno (exceptuando la de Balmer), en 1896, un astrónomo, Edward Charles Pickering (1846-1919), obtuvo otra relación empírica para las líneas de absorción de la estrella ξ -pupis:

$$\bar{\nu} = 4R_H \left[\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right] = R_H \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n/2)^2} \right] \text{ con } n = 5, 6, 7, \dots \quad (3-8)$$

La semejanza de esta fórmula con la de Balmer (3.5) hizo pensar en la existencia de alguna «modificación celestial» del hidrógeno. Hubo que esperar hasta 1913 para encontrar la respuesta (esas líneas indican la presencia de He^+ en las estrellas), pues hacía falta el desarrollo de dos esquemas conceptuales: el entendimiento de la naturaleza de la luz, proporcionado por Planck (1900) y Einstein (1905), y un modelo atómico acorde con la cuantización, pues ¿de qué otra manera podrían aparecer los números enteros en la fórmula de Rydberg (3-7)?

Por lo pronto, en la siguiente sección se evidencia el fracaso de la teoría clásica para obtener un modelo atómico que satisficiera los resultados descritos aquí.

3.2 EL MODELO ATOMICO PLANETARIO

El descubrimiento de Rutherford del núcleo atómico, a partir de los experimentos de Geiger y Marsden, puede emplearse como base de un modelo clásico del átomo el cual, como se indicó en la sección 2.10.3, sería inestable. En esta sección discutiremos dicha inestabilidad con base en resultados cuantitativos.

La fuerza de atracción entre núcleo y electrón en el más simple de los átomos, aquél con un solo electrón, sería la de Coulomb. La situación es similar a la que existe en nuestro sistema solar: el Sol, con una masa mucho mayor a la de los planetas, los atrae con una fuerza proporcional a $1/r^2$. De aquí el nombre de «modelo planetario».

Supongamos que el electrón tiene una masa m , despreciable respecto a la del núcleo⁵, cuya carga es Ze . En ese caso, el núcleo permanece en reposo y el electrón gira alrededor de él en una órbita⁶ de radio r con velocidad v (véase Fig. 3.6).

La energía total en este caso estaría compuesta por la cinética del electrón:

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2, \quad (3-9)$$

⁵ Posteriormente se corregirá esta aproximación en la sección 3.4, pues $M = 1836.1m$, y, en realidad, tanto el protón como el electrón girarían alrededor del centro de masa del sistema.

⁶ Aunque sería factible que el electrón describiera elipses en su movimiento (como los planetas), hemos simplificado este análisis en órbitas circulares.

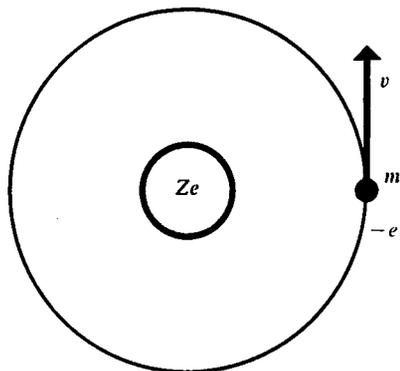


Figura 3.6 Movimiento planetario de un electrón alrededor de un núcleo masivo.

más la energía potencial eléctrica, que se obtuvo en el ejemplo 9 del capítulo 2 (Sec. 2.3.3) como

$$V = \kappa \frac{qq'}{r} \quad (3-10)$$

Reemplazando en (3-10) $q = Ze$ y $q' = -e$,

$$V = -\kappa \frac{Ze^2}{r} \quad (3-11)$$

La energía total es entonces

$$E = E_c + V = \frac{1}{2}mv^2 - \kappa \frac{Ze^2}{r} \quad (3-12)$$

El electrón gira alrededor del núcleo, ya que existe una aceleración (producto de la fuerza coulombiana) que lo hace cambiar continuamente de trayectoria (Fig. 3.7).

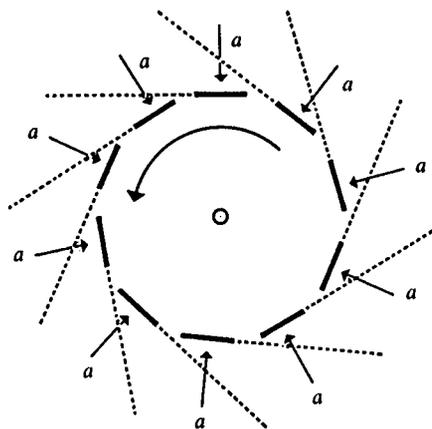


Figura 3.7 Las líneas de puntos representarían el movimiento del electrón en ausencia de fuerzas (rectilíneo). Como en cada punto de su trayectoria se ejerce una fuerza central sobre él, se mueve en un círculo.

De acuerdo con la segunda ley de Newton, la fuerza eléctrica sería igual a

$$F_e = ma \quad (3-13)$$

donde a es la aceleración centrípeta:

$$a = \frac{v^2}{r} \quad (3-14)$$

Sustituyendo la ley de Coulomb (2-1) en el lado izquierdo de (3-13), y (3-14) en su lado derecho, tenemos

$$\left| -\kappa \frac{Ze^2}{r^2} \right| = \frac{mv^2}{r} \quad (3-15)$$

Simplificando r , obtenemos

$$\frac{\kappa Ze^2}{r} = mv^2 \quad (3-16)$$

Comparando esta expresión con aquellas para las energías cinética (3-9) y potencial (3-11), es claro que

$$-V = 2E_c \quad (3-17)$$

Esta relación es conocida como *teorema virial* y es satisfecha por cualquier sistema donde la fuerza involucrada en las interacciones sea proporcional a $1/r^2$, como en nuestro caso.

La existencia de esta conexión entre V y E_c permite escribir la energía total en función de alguna de ellas. Es decir, de (3-17) y (3-12) podemos escribir, ya sea

$$E = -E_c = -\frac{1}{2}mv^2 \quad (3-18)$$

o bien

$$E = \frac{V}{2} = -\frac{\kappa Ze^2}{2r} \quad (3-19)$$

Ejemplo 3.1

- Calcule la energía total, en aJ, para un átomo de hidrógeno si $r = 1 \text{ \AA}$.
- ¿Cuál sería la velocidad del electrón? Repita el problema para $r = 2 \text{ \AA}$.

Solución $r = 1 \text{ \AA}$.

- Empleando la ecuación (3-19),

$$E = -\frac{(8.99 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{C}^2)(1)(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{2(1 \times 10^{-10} \text{ m})}$$

$$E = -1.1537 \times 10^{-18} \text{ J} = -1.1537 \text{ aJ}$$

b) De (3-18),

$$v = \left(-\frac{2E}{m} \right)^{1/2}$$

$$v = \left(-\frac{2(-1.1537 \times 10^{-18} \text{ J})}{9.1091 \times 10^{-31} \text{ kg}} \right)^{1/2} = 1.592 \times 10^6 \text{ m/s}$$

Para $r = 2 \text{ \AA}$ los resultados son:

$$E = -0.5769 \text{ aJ} \quad ; \quad v = 1.126 \times 10^6 \text{ m/s}$$

Es claro que al crecer r , el electrón va más lento y su energía crece (es menos negativa), pues se acerca al cero.

Como vemos, la energía de nuestro modelo atómico es un número negativo. De (3-19), conforme r aumenta, E se aproxima a cero y, por (3-18), v disminuye también hacia cero. Por ello, los periodos de revolución de los planetas crecen al alejarse del Sol.

Preguntémonos ahora cuál es la frecuencia a la que gira el electrón, es decir, el número de ciclos que orbita por unidad de tiempo. Si ω es su velocidad angular (radianes/segundo), como en un ciclo tenemos 2π rad, la frecuencia f es

$$f = \frac{\text{rad/s}}{\text{rad/ciclo}} = \frac{\omega}{2\pi} \text{ (ciclos/s)} \quad (3-20)$$

Por otra parte, la velocidad angular ω está relacionada con v de acuerdo con

$$\omega = \frac{v}{r} \quad (3-21)$$

Una expresión para v/r puede obtenerse de (3-16) al dividirla entre r^2 :

$$m \frac{v^2}{r^2} = \frac{\kappa Z e^2}{r^3}$$

Transportando m al lado derecho y extrayendo raíz cuadrada tenemos, de acuerdo con (3-21):

$$\omega = v/r = \left(\frac{\kappa Z e^2}{m r^3} \right)^{1/2} \quad (3-22)$$

Finalmente, sustituyendo (3-22) en (3-20), obtenemos una relación entre la frecuencia orbital, f , y el radio de la órbita, r :

$$f = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\kappa Z e^2}{m r^3} \right)^{1/2} \quad (3-23)$$

Ejemplo 3.2 Calcule la frecuencia orbital de un electrón para $r = 1 \text{ \AA}$ y $r = 2 \text{ \AA}$. De esta respuesta y la del ejemplo 3.1, indique qué sucede con r , v y f si E decrece o si crece.

Solución Sustituyendo valores en (3-15):

a) $r = 1 \text{ \AA}$:

$$f = \frac{1}{2(3.1416)} \left(\frac{(8.99 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{C}^2)(1)(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{(9.1091 \times 10^{-31} \text{ kg})(1 \times 10^{-10} \text{ m})^3} \right)^{1/2}$$

$$f = 2.533 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

b) Para $r = 2 \text{ \AA}$, obtenemos

$$f = 8.956 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Con estos resultados y aquéllos del ejemplo anterior alcanzamos la tabulación siguiente:

E (aJ)	r (Å)	v (m/s) $\times 10^{-6}$	f (s ⁻¹) $\times 10^{-14}$
-0.5769	2	1.126	8.956
-1.1537	1	1.592	25.33

De aquí que si E decrece (el átomo pierde energía), r también decrece (se acerca al núcleo), v y f crecen (gira más rápido). Por el contrario, si el átomo gana energía, el electrón se aleja del núcleo y orbita más lentamente.

PROBLEMA 3.5 De los resultados del ejemplo anterior, es claro que debe existir una relación entre la energía del átomo y la frecuencia orbital del electrón. Despeje r de la ecuación (3-19) y sustitúyala en (3-23) para llegar a

$$f = \frac{2^{1/2}(-E)^{3/2}}{\pi\kappa Ze^2 m^{1/2}} \tag{3-24}$$

La falla en este modelo planetario del átomo (que fue ya apuntada al final de la sección 2.10.3) se encuentra en el hecho, previsto por la electrodinámica clásica, de que una carga acelerada emite radiación electromagnética cuya frecuencia ν coincide con la del movimiento oscilante de la carga (f). En nuestro caso, el electrón irradiaría con una frecuencia igual a la de su movimiento orbital, dada por las ecuaciones (3-23) ó (3-24). Del ejemplo 3.2, para $r = 1 \text{ \AA}$, f resultó $2.533 \times 10^{15} \text{ Hz}$, por lo que ν correspondería al ultravioleta.

Como resultado de la emisión de radiación ultravioleta, la energía del electrón se reduciría, lo que lo haría girar más cerca del núcleo y a mayor velocidad (véase Ejemplo 3.2). Así, el átomo seguiría irradiando continuamente. Al acercarse cada vez más al núcleo, su energía decrecería cada vez más y, según (3-24), la radiación sería de mayor frecuencia, acercándose paulatinamente a la región de rayos X del espectro electromagnético.

De acuerdo con lo anterior, la trayectoria del electrón sería una espiral como la de la figura 3.8 y disiparía cada vez más energía radiante en una forma continua. *El fracaso de este modelo es evidente, pues en la realidad ni los átomos son inestables ni tienen un espectro continuo*, como se discutió en la sección anterior.

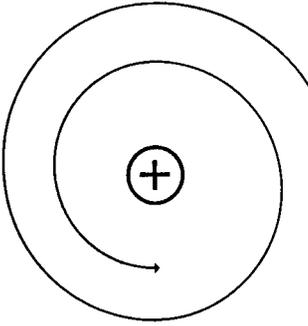


Figura 3.8 El modelo planetario clásico predice que el átomo es inestable.

En los años que van de 1911 a 1913 existió gran incertidumbre acerca de la estructura atómica. Se había descartado el modelo de Kelvin-Thomson (el cual predecía estabilidad para los átomos) por otro que estaba de acuerdo con los experimentos de dispersión de partículas α , pero que, además de ser inestable, no concordaba con la espectroscopia atómica experimental.

3.3 EL MODELO ATOMICO DE BOHR

En 1913, Niels Bohr desarrolló un modelo atómico abandonando las consideraciones de la electrodinámica clásica y tomando en cuenta la cuantización de la energía en la interacción radiación-materia, introducida por Max Planck en 1900.



NIELS BOHR (1885-1962). Galardonado con el premio Nobel de física en 1922. (Tomada de Hecht, *Physics in Perspective*, © 1980. Addison-Wesley Publishing Co. Cortesía de The Royal Danish Ministry for Foreign Affairs, Press Dept.)

En la sección 3.3.1 hemos seguido la primera parte del artículo original de Bohr. Posteriormente, en la 3.3.2 se presenta el modelo siguiendo el procedimiento usual de introducir postulados, incluido el de la cuantización del momento angular y considerando que la masa del electrón no es infinitamente menor a la del núcleo. Con ello pretendemos presentar al lector dos formas de alcanzar el modelo atómico de Bohr para el hidrógeno. Tal vez la primera resulte más simple para quien ha seguido el desarrollo del texto hasta este punto, aunque hay que reconocer que el segundo enfoque está mucho más generalizado y resalta más claramente la condición de cuantización involucrada.

3.3.1 El tratamiento de Bohr

Niels Bohr no desechó totalmente el modelo planetario del átomo, sino que incluyó en él restricciones adicionales. Para empezar, consideró no aplicable el resultado clásico de que una carga acelerada emite radiación continuamente.

Según la ley de radiación de Planck, la absorción y emisión de energía (por los osciladores de un cuerpo negro) tiene lugar en forma cuantizada. *Bohr usó esta misma idea, pero aplicada al átomo. Es decir, indicó que el proceso de absorber o emitir radiación por un átomo sólo puede realizarse discontinuamente.* La cantidad de energía radiada, E_r (de frecuencia ν), en una emisión fundamental debe ser igual a $nh\nu$, siendo n un entero y h la constante de Planck:

$$E_r = nh\nu \text{ con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (3-25)$$

En segundo término, cuando el átomo no absorbiera ni emitiera radiación, se encontraría en un *estado estacionario*, con una energía E constante.

Bohr consideró un proceso en el que inicialmente núcleo y electrón se encontraban infinitamente separados y en reposo, hasta alcanzar, finalmente, un estado estacionario de energía E (Fig. 3.9).

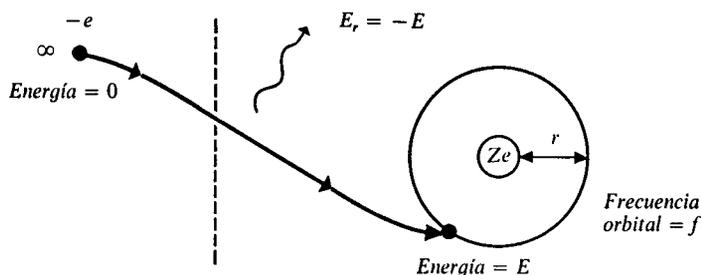


Figura 3.9 Al enlazarse un electrón desde el infinito hasta un estado estacionario, Bohr sugirió que se emitía una radiación homogénea cuya frecuencia ν era igual a la mitad de la frecuencia orbital final del electrón f .

En este proceso la energía del átomo disminuiría desde $E_i = 0$ hasta E (valor negativo), y como consecuencia, por un simple balance, se irradiaría luz con energía:

$$\begin{aligned} E_r &= -(E - E_i) \\ E_r &= -E \end{aligned} \tag{3-26}$$

La siguiente suposición de Bohr fue que dicha energía radiante consistiría de una sola frecuencia ν , que sería exactamente la mitad de la frecuencia a la que orbitaría el electrón en el estado final.

Según la electrodinámica clásica, la emisión de radiación sería continua y con una frecuencia ν idéntica a la del electrón. De la fórmula (3-23) vemos que f depende de la distancia al núcleo, r , así que al inicio del proceso, como $r \rightarrow \infty$, la frecuencia de emisión sería cero y al final sería f . Bohr abandonó estas consideraciones y supuso la emisión de radiación con una sola frecuencia, promedio tomado de los valores clásicos inicial y final, o sea,

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{f_i + f_f}{2} = \frac{0 + f}{2} \\ \nu &= \frac{f}{2} \end{aligned} \tag{3-27}$$

Sustituyendo (3-27) en (3-25), la energía radiada sería

$$E_r = \frac{nhf}{2} \tag{3-28}$$

Empleando el balance energético (3-26):

$$E = -\frac{nhf}{2} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \tag{3-29}$$

Y tomando en cuenta que la frecuencia f del electrón en su órbita es una función de E , expresada por (3-24), tenemos

$$E = -\left(\frac{nh}{2}\right) \left[\frac{2^{1/2}(-E)^{3/2}}{\pi\kappa Z e^2 m^{1/2}} \right]$$

Elevando al cuadrado ambos miembros,

$$E^2 = \frac{n^2 h^2 (-E)^3}{2\pi^2 \kappa^2 Z^2 e^4 m}$$

de donde E puede despejarse como

$$E = \frac{-2\pi^2 \kappa^2 Z^2 e^4 m}{n^2 h^2} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \tag{3-30}$$

Vemos que la energía del átomo no puede tomar cualquier valor, dado que n es un entero. Es decir, no es posible cualquier estado estacionario para el átomo, sino sólo aquéllos con una energía total según (3-30).

Ejemplo 3.3 Reemplace todas las variables conocidas en la ecuación (3-30) para hallar la energía total en función de n y Z .

$$E_n = -\left(\frac{Z}{n}\right)^2 \frac{2(3.1416)^2(8.98755 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}/\text{C}^2)^2(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^4(9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg})}{(6.6262 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2}$$

$$E_n = -2.18 \left(\frac{Z}{n}\right)^2 \text{ aJ}$$

Para $Z = 1$, dando algunos valores a n :

n	1	2	3	4	5
E_n (aJ)	-2.18	-0.545	-0.242	-0.136	-0.087

PROBLEMA 3.6 Demuestre que

$$E_n = -\frac{E_1}{n^2} = -2.18/n^2 \text{ aJ} \tag{3-31}$$

Dado que la energía del átomo está cuantizada, sólo son posibles como *órbitas estacionarias* aquéllas cuyos valores de r , v y f sean congruentes con la energía de la ecuación (3-10). Lo anterior puede verificarse resolviendo los siguientes problemas.

PROBLEMA 3.7

- a) A partir de la ecuación (3-19) que conecta a la energía total E con el radio r de la órbita, emplee (3-30) para demostrar que los posibles valores de r en el modelo de Bohr son

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \kappa Z e^2 m} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \tag{3-32}$$

- b) Sustituya valores en esta ecuación para encontrar el valor de r en función de Z y n .

Respuesta

$$r_n = 52.92 \frac{n^2}{Z} \text{ pm} \tag{3-33}$$

PROBLEMA 3.8

- a) Emplee las relaciones (3-18) y (3-30) para demostrar que la velocidad en cada órbita estacionaria viene dada por

$$v_n = \frac{2\pi \kappa Z e^2}{nh} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \tag{3-34}$$

b) Sustituya los datos conocidos en esta expresión para obtener la velocidad orbital en función de Z y n .

Respuesta

$$v_n = 2.188 \times 10^6 \left(\frac{Z}{n}\right) \text{ m/s} \quad (3-35)$$

PROBLEMA 3.9 La cantidad de movimiento angular L del electrón en una órbita circular es un vector cuya magnitud es

$$L = mvr \quad (3-36)$$

Sustituya (3-32) y (3-34) para encontrar cuáles son los posibles valores de L en el átomo de Bohr.

Respuesta La cantidad de movimiento angular adquiere una forma muy simple:

$$L_n = \frac{nh}{2\pi} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (3-37)$$

PROBLEMA 3.10

a) Reemplazando, ya sea (3-30) en (3-24) o bien (3-32) en (3-23), compruebe que la frecuencia orbital del electrón en sus órbitas estacionarias viene dada por

$$f_n = \frac{m(2\pi\kappa Ze^2)^2}{n^3 h^3} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (3-38)$$

b) Reemplace los datos en esta ecuación para encontrar f como función de Z y n .

Respuesta

$$f_n = 6.58 \times 10^{15} \frac{Z^2}{n^3} \text{ s}^{-1} \quad (3-39)$$

De las expresiones (3-31), (3-33), (3-35), (3-37) y (3-39) hemos obtenido los valores de la tabla 3.2 para las primeras cinco órbitas estacionarias en el átomo de hidrógeno ($Z = 1$).

n	1	2	3	4	5
$r_n = 52.92n^2$ (pm)	52.9	211.6	476.2	846.7	1323
$E_n = -2.1797/n^2$ (aJ)	-2.18	-0.55	-0.2422	-0.1362	-0.0872
$v_n = 2.1876/n$ (Mm/s)	2.18	1.09	0.72	0.54	0.43
$L_n \times 10^{34} = 1.0545n$ (J-s)	1.0545	2.109	3.1635	4.218	5.2725
$f_n \times 10^{-12} = 6579.6/n^3$ (s ⁻¹)	6580.	822.5	243.7	102.8	52.64

Tabla 3.2 Valores de energía total, radios, velocidades, momento angular y frecuencia orbital del electrón para las cinco primeras órbitas del hidrógeno.

El valor de r para la primera órbita del hidrógeno se conoce como a_0 , o *radio de Bohr*,

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{h^2}{4\pi^2 \kappa e^2 m} = 5.292 \times 10^{-11} \text{ m} \\ a_0 &= 52.92 \text{ pm} = 0.5292 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (3-40)$$

PROBLEMA 3.11 Para un electrón que orbita alrededor de un núcleo de flúor (ion F^{8+}), ¿es posible que el radio de giro sea precisamente a_0 ?

Respuesta Sí, para $n = 3$.

PROBLEMA 3.12 ¿En cuáles iones hidrogenoides (en su estado basal) el electrón da más de un trillón (10^{18}) de vueltas por segundo?

Respuesta Para $Z \geq 13$, es decir, del Al^{12+} en adelante.

PROBLEMA 3.13 La teoría de Bohr no es relativista, por ello es factible rebasar la velocidad de la luz en su fórmula para la velocidad.

- Usando (3-35), indique cuál es la carga nuclear para la cual la velocidad electrónica es mayor a c .
- Calcule el cociente v/c para el electrón del ion U^{91+} .

Respuesta a) $Z = 138$; b) $v/c = 0.671$.

La expresión para la energía total (3-30) puede expresarse como función de a_0 , pues E acepta ser escrita como

$$E_n = -\left(\frac{4\pi^2 \kappa e^2 m}{h^2}\right) \left(\frac{\kappa Z^2 e^2}{2n^2}\right)$$

y reconocemos en el primer factor a la inversa de a_0 , es decir,

$$E_n = -\frac{\kappa Z^2 e^2}{2a_0} \left(\frac{1}{n^2}\right) \quad (3-41)$$

Este resultado es importante, debido a que puede ser memorizado: la energía total para cada estado estacionario en el átomo de hidrógeno es, exactamente, la mitad (teorema virial) de la energía potencial eléctrica entre núcleo y electrón. Resulta simple observar que (3-41) es un producto de cargas (Ze y $-e$) entre la distancia entre ellas ($r_n = n^2 a_0$) multiplicada por un factor de 2.

El siguiente paso dado por Bohr fue el considerar la cantidad de energía radiada, E_r , cuando el átomo pasara de un estado estacionario con energía E_{n_1} a otro con E_{n_2} . Por medio de (3-30) es claro que

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{2\pi^2 \kappa^2 m Z^2 e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

y como la energía que el átomo pierde en el proceso es la que se emite como radiación, tenemos que

$$E_r = -\Delta E$$

o sea, que

$$E_{n_1} - E_{n_2} = E_r = \frac{2\pi^2\kappa^2 Z^2 e^4 m}{h^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (3-42)$$

Al igual que en el desarrollo precedente, Bohr sugirió que la radiación emitida fuera monocromática (de una sola frecuencia ν y con energía $h\nu$),

$$E_r = h\nu = hc\bar{\nu}$$

Igualando esta última expresión con la (3-42),

$$hc\bar{\nu} = \frac{2\pi^2\kappa^2 Z^2 e^4 m}{h^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

y despejando $\bar{\nu}$ obtenemos

$$\boxed{\bar{\nu} = \frac{2\pi^2\kappa^2 Z^2 e^4 m}{ch^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)} \quad (3-43)$$

Esta ecuación es idéntica a la de Rydberg (3-7) para las líneas espectrales del hidrógeno, siempre que se identifique al factor multiplicativo con la constante de Rydberg y $Z = 1$.

Llamaremos R_∞ al factor

$$\boxed{R_\infty = \left(\frac{2\pi^2\kappa^2 e^4 m}{ch^3} \right)} \quad (3-44)$$

en vista de que, en todo este desarrollo, se ha supuesto que el núcleo tiene una masa infinita comparada con la del electrón. Esta aproximación se corregirá en la siguiente sección.

Así, de acuerdo con el modelo de Bohr, las líneas de emisión del hidrógeno e iones hidrogenoides tendrían números de onda

$$\bar{\nu} = R_\infty Z^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

El valor de R_∞ se obtiene, al sustituir las variables conocidas en (3-44), como⁷

$$R_\infty = \frac{2(3.1416)^2 (9.10953 \times 10^{-31} \text{ kg})(8.98765 \times 10^9 \text{ J-m/C}^2)^2 (1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^4}{(2.99793 \times 10^8 \text{ m/s})(6.6262 \times 10^{-34} \text{ J-s})^3}$$

$$R_\infty = 109\,737.32 \text{ cm}^{-1} \quad (3-45)$$

⁷ Hemos sustituido las variables con varias cifras representativas para que la comparación entre R_∞ y R_H sea estricta.

Recordando, de (3-6), que la constante de Rydberg para el hidrógeno es $109\,677.581\text{ cm}^{-1}$, es claro que el valor de Bohr (3-45) es prácticamente igual. La diferencia entre R_∞ y R_H es de 0.054 %. La ecuación (3-43) predice entonces, en una forma prácticamente exacta, los números de onda de las series espectrales del hidrógeno. Y ya que $Z = 2$ para el ion He^+ , el factor Z^2 en (3-43) conduce a la predicción de que en las estrellas existe este ion, pues en este caso (3-43) es idéntica a la ecuación de Pickering, (3-8), para $n_2 = 4$. Debido a ello, la aceptación del modelo atómico de Bohr fue inmediata.

Desde un punto de vista histórico es interesante notar que un diagrama de estados de energía puede obtenerse a partir de datos espectroscópicos. Por ejemplo, el límite de la serie de Lyman corresponde a una transición electrónica desde el nivel con energía igual a cero ($n \rightarrow \infty$) hasta aquél con $n = 1$ y energía de -2.18 aJ . Así, empleando el dato experimental de $\bar{\nu}_\infty$, $-h\nu_\infty = h\bar{\nu}_\infty c$, es precisamente la energía del primer nivel (aunque con signo cambiado).

Los demás niveles excitados pueden encontrarse, puesto que se conoce $\bar{\nu}$ para todas las líneas de la serie de Lyman. Por ejemplo, $\bar{\nu}_1$ para la primera línea de la serie (transición correspondiente del segundo al primer estado), puede servir para obtener E_2 como

$$E_2 = E_1 + h\bar{\nu}_1 c$$

En forma general,

$$E_n = E_1 + h\bar{\nu}_n c$$

(donde $\bar{\nu}_n$ corresponde al n ésimo número de onda de dicha serie).

En la figura 3.10 está representado el diagrama de estados de energía para el átomo de hidrógeno a partir de la información espectroscópica.

El diagrama de la figura 3.11 es explicativo de las transiciones que generan las diferentes series de emisión del átomo.

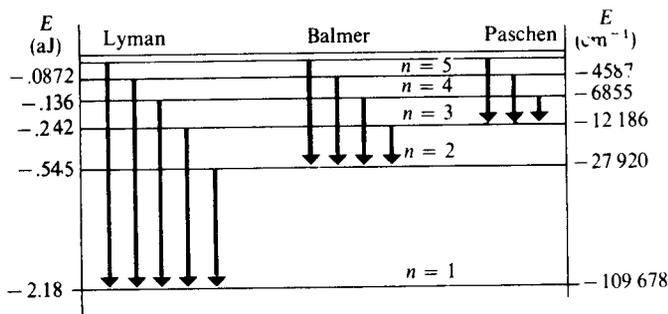


Figura 3.10 Diagrama de estados de energía para el hidrógeno. Las energías se muestran en dos escalas: una en julios, y la otra, directamente, en cm^{-1} (números de onda), unidad de uso común por los espectroscopistas.

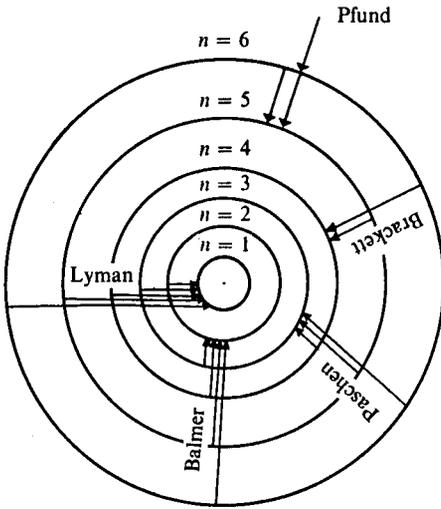


Figura 3.11 Según la teoría de Bohr, las líneas de emisión siguen la relación de Rydberg, pues n_1 y n_2 no son más que los estados inicial y final de transiciones electrónicas. En la figura no se ha conservado la escala, pues $r_n = n^2 r_1$ no se satisface.

PROBLEMA 3.14 Indique el color de la luz emitida cuando el electrón del átomo de hidrógeno desciende de la quinta a la segunda órbita. Para ello, use la tabla 2.5 del capítulo 2 (pág. 89), donde se especifican los rangos aproximados para cada color.

Respuesta Violeta (cercano al azul).

PROBLEMA 3.15 Según el modelo de Bohr, ¿cuántos fotones de diferente energía serán emitidos por un mol de átomos de hidrógeno cuyos electrones han sido excitados a la órbita con $n = 6$ en el proceso de realcanzar el estado basal?

Respuesta 15 fotones de diferente longitud de onda.

PROBLEMA 3.16 Calcule la energía de ionización del ion Li^{2+} cuando el electrón se encuentra en $n = 1, 2, 3$ y 4 y compare estos resultados con los del hidrógeno.

PROBLEMA 3.17 En una escala en Å:

- a) Trace con tres diferentes colores las series de emisión del Be^{3+} para $n_2 = 6, 7$ y 8 .
- b) Compare el número de líneas en el intervalo entre 4300 y 6600 Å para el átomo de hidrógeno y el Be^{3+} .

Respuesta a) Para H, caen en este intervalo las tres primeras líneas de la serie de Balmer. Sin embargo, para el Be^{3+} tenemos 12 líneas ($n_2 = 6, n_1 = 8; n_2 = 7, n_1 = 10, 11; n_2 = 8, n_1 = 12, 13, \dots, 20$).

PROBLEMA 3.18 Demuestre que cualquier ion hidrogenoide presenta entre sus líneas de emisión aquéllas del hidrógeno. [Sugerencia: Demuestre que las líneas con $n_2 = Zn$ (n es un entero y Z la carga nuclear del ion) tienen números de onda que pueden escribirse como

$$\bar{\nu} = R_\infty \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n_1/Z)^2} \right]$$

donde $n_1 > n_2$.]

Respecto a la absorción de radiación, la teoría de Bohr justificaba la presencia de un menor número de líneas. En su estado más estable, el cual predomina a temperaturas moderadas, el átomo podría absorber energía para excitarse. Debido a ello, el estado inicial del átomo siempre sería aquél con $n = 1$, mientras que el final tendría cualquier número cuántico de 2 en adelante, por lo que en el espectro de absorción se presentarían las mismas líneas que tiene la primera serie de emisión (la serie de Lyman, en el caso del hidrógeno).

Al estado atómico con menor energía se le denomina *estado basal* o *fundamental* y a todos los restantes como *estados excitados*. Los espectros de absorción de átomos más complejos que el hidrógeno, como aquel de la figura 3.4 para el sodio, siempre presentan las líneas de alta frecuencia. Aquella línea a menor frecuencia (la línea *D* de Fraunhofer de la Fig. 3.3, en el caso del sodio) corresponde a la transición del estado basal al primer estado excitado.

Actualmente se conoce a qué elemento es atribuible cada línea oscura del espectro solar, según se muestra a continuación:

LÍNEA	LONGITUD DE ONDA APROXIMADA (nm)	ELEMENTO QUE LA ORIGINA
A	761	Oxígeno
B	687	Oxígeno
C	656	Hidrógeno
D	589	Sodio
E	527	Hierro
F	486	Hidrógeno
G	431	Calcio
H	397	Calcio

3.3.2 Los postulados del modelo atómico de Bohr

Aquí presentamos un enfoque diferente al de la sección precedente para abordar el modelo atómico de Bohr. Se enuncian una serie de postulados cuya validación es *a posteriori*, es decir, por la coincidencia de los resultados obtenidos a partir de ellos con las observaciones experimentales.

Desde el inicio del tratamiento se toma en cuenta que la masa del núcleo no es infinita comparada con la del electrón, evitándose la aproximación existente en todo el desarrollo anterior. Sin embargo, ello introduce cierto grado de complejidad, pues es necesario considerar el movimiento de dos partículas (núcleo y electrón) tomando como origen fijo al centro de masa del átomo. De cualquier forma, aunque el tratamiento es aparentemente más aparatoso, las ecuaciones finales son idénticas a las de la sección anterior, salvo por el reemplazo de la masa del electrón, m , por una ligeramente menor, la masa reducida del átomo, μ [Ec. (3-52)].

En realidad, si se desea, esta sección puede ser evitada siempre y cuando se lean los postulados y se acepte, *a priori*, que los resultados son iguales salvo el

intercambio de μ por m , como se indicó en la tabla 3.2. No obstante, con un conocimiento mínimo de mecánica y empleando álgebra simple, se demuestra aquí cómo el movimiento de dos partículas puede describirse mediante ecuaciones tan simples como aquéllas del movimiento de una sola, lo cual es altamente aleccionador.

a) PRIMER POSTULADO

Los átomos monoeléctricos (H , He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , ...) están constituidos por un núcleo, de carga Ze , con una masa M que es A veces mayor a la del electrón (para el átomo de hidrógeno $A = 1836.1$)

$$M_H = 1836.1m \tag{3-46}$$

el cual gira alrededor del núcleo en una órbita circular de radio r .

Antes del siguiente postulado, analicemos las consecuencias de éste, en el que la cuantización no hace su aparición. Al eliminarse la consideración inicial de Bohr⁸ de que el núcleo es infinitamente más masivo que el electrón, tanto éste como el núcleo giran alrededor del centro de masa del sistema, χ , lo que se representa en la figura 3.12, donde se ha exagerado la distancia del núcleo a χ .

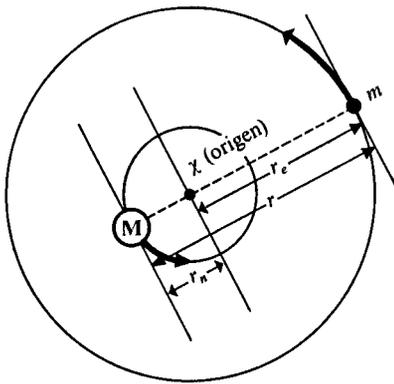


Figura 3.12 Electrón y núcleo giran alrededor del centro de masa, χ , del átomo. r_n y r_e son las magnitudes de las distancias de núcleo y electrón al centro de masa.

El *centro de masa*, que será considerado como origen, se define como el punto que satisface

$$\chi = 0 = \frac{Mr_N - mr_e}{M + m}$$

Por ello, las distancias de núcleo y electrón al centro de masa cumplen con

$$Mr_N = mr_e \tag{3-47}$$

y

$$r_N + r_e = r$$

⁸ Fue Arnold J. M. Sommerfeld (1868-1951) quien por primera vez corrigió esta aproximación en el modelo de Bohr.

Resolviendo el sistema de ecuaciones (3-47) para r_N y r_e , obtenemos

$$r_e = \frac{M}{M+m} r \quad ; \quad r_N = \frac{m}{M+m} r \quad (3-48)$$

Las expresiones (3-48) son sumamente trascendentes, pues permiten expresar las variables dinámicas del átomo en función de la coordenada relativa r entre núcleo y electrón, en lugar de aquéllas de las partículas individuales r_e y r_N . Esto quedará claro inmediatamente.

La energía cinética del átomo consta de dos términos, aquélla del núcleo más la del electrón:

$$E_c = \frac{1}{2}(Mv_N^2 + mv_e^2) \quad (3-49)$$

De la relación entre velocidad angular y tangencial [véase Ec. (3-21)],

$$\omega_e = \frac{v_e}{r_e} \quad ; \quad \omega_N = \frac{v_N}{r_N},$$

de donde podemos despejar v_e y v_N , tomando en cuenta que $\omega_e = \omega_N$, pues ambas partículas describen órbitas en tiempos iguales. Es decir,

$$v_e = \omega r_e \quad ; \quad v_N = \omega r_N \quad (3-50)$$

Sustituyendo en (3-49) las expresiones (3-50) obtenemos la energía cinética del átomo como

$$E_c = \frac{\omega^2}{2}(Mr_N^2 + mr_e^2)$$

Finalmente, reemplazando r_e y r_N de (3-48) para dejar a E_c en función de la distancia r entre núcleo y electrón,

$$E_c = \frac{\omega^2}{2} \left[M \left(\frac{m}{M+m} \right)^2 r^2 + m \left(\frac{M}{M+m} \right)^2 r^2 \right]$$

En esta ecuación puede sacarse $r^2 Mm/(M+m)^2$ fuera del paréntesis como factor común:

$$E_c = \frac{\omega^2}{2} \frac{r^2 Mm}{(M+m)^2} (m+M)$$

y obtenemos

$$E_c = \frac{\mu}{2} (\omega r)^2 \quad (3-51)$$

En (3-51) se ha introducido

$$\mu = \frac{Mm}{M + m} \quad (3-52)$$

que se conoce como la *masa reducida* del sistema electrón-núcleo.

Ya que r es la distancia relativa entre el electrón y el núcleo, entonces

$$v = \omega r \quad (3-53)$$

es la velocidad relativa a la coordenada r . (3-53) sustituida en (3-51) lleva a que

$$E_c = \frac{1}{2} \mu v^2 \quad (3-54)$$

Este resultado indica que, al no despreciarse la masa del electrón frente a la del núcleo, la energía cinética tiene la misma forma funcional que para una partícula cuya masa es μ , dada por (3-52), y cuya velocidad es la rapidez de cambio de la posición relativa entre núcleo y electrón.

El valor de μ es muy cercano al de m . Sustituyendo (3-46) en (3-52) obtenemos, para el átomo de hidrógeno,

$$\mu_H = \frac{1836.1m^2}{1836.1m + m} = \frac{1836.1}{1837.1} m$$

$$\mu_H = 0.9994557m \quad (3-55)$$

Como vemos, sólo un pequeño error se comete al suponer un núcleo infinitamente más pesado que un electrón. Para este último caso,

$$\mu = 1.0m$$

Las ecuaciones desarrolladas en toda la sección anterior sólo son exactas bajo esta condición.

Por otra parte, la energía potencial eléctrica sigue siendo

$$V = -\kappa \frac{Ze^2}{r} \quad (3-56)$$

pues depende de la separación núcleo-electrón y no de las coordenadas respecto al centro de masa.

Así, la energía total es, empleando (3-54) y (3-56),

$$E = \frac{\mu}{2} v^2 - \frac{\kappa Ze^2}{r} \quad (3-57)$$

Por otra parte, la fuerza eléctrica tiene una magnitud

$$F_e = \kappa \frac{Ze^2}{r^2} \quad (3-58)$$

y produce el movimiento circular acelerado de ambas, con aceleraciones centrípetas

$$a_N = \frac{v_N}{r_N} \quad ; \quad a_e = \frac{v_e}{r_e}$$

Mediante (3-50), estas expresiones se transforman en

$$a_N = \omega^2 r_N \quad ; \quad a_e = \omega^2 r_e \tag{3-59}$$

Por la segunda ley de Newton,

$$F_e = M a_N + m a_e \tag{3-60}$$

Sustituyendo (3-58) y (3-59) en (3-60),

$$\frac{\kappa Z e^2}{r^2} = \omega^2 (M r_N + m r_e)$$

Finalmente, volviendo a introducir r al sustituir r_N y r_e de (3-48), obtenemos

$$\frac{\kappa Z e^2}{r^2} = \omega^2 \left(\frac{M m}{M + m} \right) r$$

Como vemos, vuelve a aparecer la masa reducida μ [Ec. (3-52)]. Además, la expresión anterior puede reducirse mediante (3-53) a

$$\frac{\kappa Z e^2}{r} = \mu v^2 \tag{3-61}$$

la que puede compararse con la ecuación (3-16) del modelo planetario.

La relación (3-61) es la expresión del teorema virial, pues observando (3-56) y (3-54), vemos que

$$-V = 2E_c \tag{3-62}$$

y entonces,

$$E = -E_c = -\frac{1}{2} \mu v^2 \tag{3-63}$$

o bien

$$E = \frac{V}{2} = -\frac{\kappa Z e^2}{2r} \tag{3-64}$$

Todo lo que hemos mostrado hasta aquí es que mediante el primer postulado se obtienen idénticas ecuaciones a las del modelo planetario, excepto que μ suple ahora a la masa del electrón, m .

b) SEGUNDO POSTULADO

La cantidad de movimiento angular, L , del átomo está cuantizada. De los infinitos movimientos orbitales existentes de acuerdo al primer postulado, sólo son posibles aquellos para los cuales el momento angular sea un múltiplo entero de

$$h/2\pi = \hbar \tag{3-65}$$

Dado un origen desde el cual se localice a una partícula por el vector de sus coordenadas $\vec{r} = (x, y, z)$, la *cantidad de movimiento angular* (o *momento angular*) de la misma se define como

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

De acuerdo con las propiedades del producto cruz de vectores, \vec{L} es un vector perpendicular tanto a \vec{r} como a \vec{p} (cantidad de movimiento lineal) con magnitud

$$L = rp \text{ sen } \theta \tag{3-66}$$

siendo θ el ángulo formado por \vec{r} y \vec{p} .

En un movimiento circular $\theta = 90^\circ$ (cuando \vec{r} se mide desde el centro de giro), y entonces

$$L = rp \tag{3-67}$$

(véase Fig. 3.13).

En nuestro caso, el momento angular del átomo será la suma de aquél del electrón más el del núcleo. Como ambos apuntan en la misma dirección, sus magnitudes son aditivas,

$$L = L_e + L_N = r_e p_e + r_N p_N$$

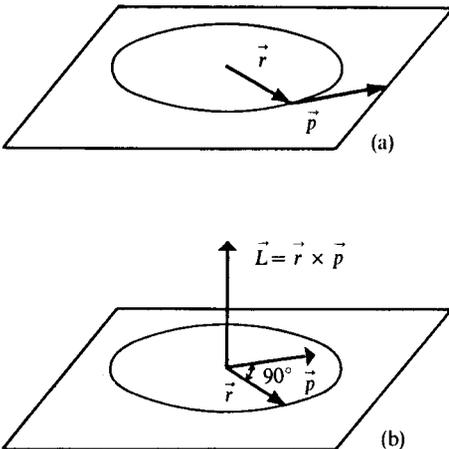


Figura 3.13 (a) Movimiento orbital de una partícula en un círculo donde se presentan los vectores posición, \vec{r} , y una cantidad de movimiento, \vec{p} . (b) Llevando \vec{p} al origen, el producto $\vec{r} \times \vec{p} = L$ resulta dirigirse hacia arriba, perpendicularmente a la órbita.

y entonces,

$$L = r_e m v_e + r_N M v_N$$

Sustituyendo en esta ecuación (3-50) para v_e y v_N , tenemos que

$$L = \omega(mr_e^2 + Mr_N^2)$$

y usando (3-48) para r_e y r_N para introducir a la variable r , obtenemos

$$L = \omega r^2 \left[\frac{mM^2}{(M+m)^2} + \frac{Mm^2}{(M+m)^2} \right]$$

Simplificando, vuelve a aparecer la masa reducida, μ , y el resultado es

$$L = \mu \omega r^2 \tag{3-68}$$

Finalmente, de (3-53), se alcanza el resultado

$$L = \mu v r \tag{3-69}$$

idéntica expresión a (3-69), pero de nueva cuenta con μ en lugar de m .

El segundo postulado indica entonces que los posibles valores de L son

$$L = \mu v r = n \frac{h}{2\pi}$$

O bien, empleando (por simplicidad) la definición de \hbar [Ec. (3-65)],

$$L = n\hbar \tag{3-70}$$

Una vez cuantizada una variable, en este caso la magnitud de \vec{L} , la cuantización de r , v y E es automática. Es decir, este segundo postulado restringe el movimiento de electrón y protón a órbitas discretas.

De (3-61), un rearrreglo permite escribir

$$\mu v r = \frac{\kappa Z e^2}{v}$$

y por (3-70)

$$n\hbar = \frac{\kappa Z e^2}{v}$$

de donde

$$v_n = \frac{\kappa Z e^2}{n\hbar} \tag{3-71}$$

que es idéntica a (3-34).

$$r_n = a_0 \frac{n^2 m}{Z \mu} ; a_0 = 52.92 \text{ pm}$$

$$E_n = -2.18 \frac{Z^2 \mu}{n^2 m} \text{ aJ}$$

$$v_n = 2.18 \frac{Z}{n} \text{ Mm/s}$$

$$L_n = 1.0545 \times 10^{-34} n \text{ J} \cdot \text{s}$$

Tabla 3.3 Ecuaciones fundamentales de Bohr para átomos monoeléctricos. Se muestra explícitamente la dependencia en n , el número atómico, Z , y la corrección a introducir por la finitud de la masa nuclear. En la tabla 3.2 se tienen estos valores para $Z = 1$ y $\mu = m$.

Empleando ahora (3-54) y (3-71),

$$E_n = -\frac{\kappa^2 Z^2 e^4 \mu}{2n^2 \hbar^2} \quad (3-72)$$

que es igual a (3-30), salvo por μ .

La cuantización de r puede obtenerse de (3-70), al sustituir (3-71), como

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{\mu \kappa Z e^2} = \frac{n^2}{Z} a_0 \left(\frac{m}{\mu} \right) \quad (3-73)$$

donde se ha hecho uso de la ecuación (3-40) que define a a_0 . (3-73) es el equivalente a (3-32) con la corrección que m/μ introduce.

Para el átomo de hidrógeno μ_H está dada por (3-55), y entonces las expresiones correctas para E_n y r_n son

$$E_n = -2.1785/n^2 \text{ (aJ)} \quad (3-74)$$

$$r_n = 52.946n^2 \text{ (pm)} \quad (3-75)$$

En la tabla 3.3 se resumen los resultados para cualquier estado estacionario de un átomo o ion monoeléctrico.

c) TERCER POSTULADO

Las órbitas determinadas por el segundo postulado son estacionarias, es decir, el átomo no radia cuando se encuentra en una de ellas. Sólo cuando el átomo cambia de un estado (1) con mayor energía a otro (2) con menor, se emite radiación monocromática cuya frecuencia viene dada por

$$\nu = \frac{E_{n1} - E_{n2}}{h} \quad (3-76)$$

Sustituyendo E_{n_1} y E_{n_2} según (3-72) y recordando que $v = c\bar{\nu}$, podemos despejar el número de onda de la radiación emitida como

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2\kappa^2 Z^2 e^4 \mu}{ch^3} \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right] \quad (3-77)$$

donde $n_2 < n_1$.

Reemplazando el valor de μ como $\left(\frac{M}{m+M}\right)m$, aparece el factor R_∞ de la ecuación (3-44). Entonces, (3-77) puede reescribirse como

$$\bar{\nu} = \left(\frac{M}{m+M}\right) Z^2 R_\infty \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right] \quad (3-78)$$

Para el hidrógeno, $M/(M+m) = \mu/m$ vale 0.9994557, según (3-55); así que, denominando R_H a

$$R_H = 0.9994557 R_\infty = 109\,676.8 \text{ cm}^{-1} \quad (3-79)$$

y haciendo $Z = 1$, tenemos

$$\bar{\nu} = R_H \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right]$$

que es precisamente la ecuación de Rydberg (3-7). La R_H teórica predicha por la teoría de Bohr (3-79) es prácticamente idéntica a la experimental (3-6), que es $109\,677.581 \text{ cm}^{-1}$. El porcentaje de error es de sólo 0.0002 % (dos al millón). (Advierta que al emplear m en lugar de μ , el error fue de 0.054 %. Véase el final de la Sec. 3.3.1.)

Si se desea observar la dependencia de la constante de Rydberg en la masa reducida de los iones hidrogenoides, se presentan a continuación dos ejemplos y tres problemas sobre este punto.

Ejemplo 3.4 Obtenga, mediante lo desarrollado en esta sección, una expresión para los números de onda, $\bar{\nu}$, de la emisión del ion ${}^4\text{He}^+$, cuyo núcleo tiene una masa $M = 4.0026$ uma y compare con la ecuación empírica de Pickering (3-8).

Mediante (3-78), la transición de un estado estacionario con energía E_{n_1} a otro con E_{n_2} en el ${}^4\text{He}^+$ conduciría a la emisión de un fotón con número de onda

$$\bar{\nu} = \left(\frac{\mu_{4\text{He}}}{m}\right) Z_{4\text{He}}^2 R_\infty \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right]$$

donde $Z_{\text{He}} = 4$ y μ_{He} se obtiene de (3-52) usando

$$M = 4.0026 \text{ uma} \left(\frac{1.66057 \times 10^{-27} \text{ kg}}{\text{uma}} \right) = 6.646 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Del cociente entre M y la masa del electrón, obtenemos que

$$M = 7296.06m$$

y entonces la masa reducida del ion ${}^4\text{He}^+$ resulta

$$\mu_{\text{He}} = \frac{7296.06}{7297.06}m = 0.999863m$$

Sustituyendo datos en la ecuación para $\bar{\nu}$,

$$\bar{\nu} = 0.999863(2)^2 R_{\infty} \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right]$$

La constante de Rydberg para el ${}^4\text{He}^+$ es entonces

$$R_{\text{He}} = 0.999863R_{\infty} = 109\,721.5\text{ cm}^{-1} \quad (3-80)$$

y entonces obtenemos

$$\bar{\nu} = 4R_{\text{He}} \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right] \quad (3-81)$$

que es precisamente la expresión de Pickering (3-8) si $n_2 = 4$, salvo que R_{He} en (3-80) es ligeramente diferente a R_H .

Ejemplo 3.5 Dado que la constante de Rydberg es diferente para cada isótopo de un elemento, las líneas espectrales de ${}^6\text{Li}^{2+}$ y ${}^7\text{Li}^{2+}$ deben ser diferentes. ¿Podría detectarse la línea correspondiente a la transición de $n_1 = 2$ a $n_2 = 1$ para ambas especies si el espectrómetro disponible alcanza a resolver hasta las centésimas de Ångström?

Solución Las masas, en uma, para ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$ son, respectivamente, 6.01512 y 7.01600. En kilogramos tenemos:

$$M_{{}^6\text{Li}} = 6.01512\text{ uma} (1.66057 \times 10^{-27}\text{ kg/uma}) = 9.9885 \times 10^{-27}\text{ kg}$$

$$M_{{}^7\text{Li}} = 7.016\text{ uma} (1.66057 \times 10^{-27}\text{ kg/uma}) = 1.165 \times 10^{-26}\text{ kg}$$

Sustituyendo estas masas nucleares en la relación

$$\mu/m = \frac{M}{M + m}$$

encontramos

$$(\mu/m)_{{}^6\text{Li}} = 0.9999088$$

$$(\mu/m)_{{}^7\text{Li}} = 0.9999218$$

Entonces, como la constante de Rydberg es $(\mu/m)R_{\infty}$, obtenemos para cada isótopo

$$R_{{}^6\text{Li}} = 109\,727.31\text{ cm}^{-1}$$

$$R_{{}^7\text{Li}} = 109\,728.74\text{ cm}^{-1}$$

Finalmente, para la transición deseada, empleando $\bar{\nu} = Z^2 R \left[\frac{1}{1} - \frac{1}{4} \right]$, encontramos

$$\bar{\nu}_{\infty, \text{Li}} = 7.406538 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \lambda_{\infty, \text{Li}} = 135.0158 \text{ \AA}$$

$$\nu_{\text{Li}} = 7.406635 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \lambda_{\text{Li}} = 135.0141 \text{ \AA}$$

Vemos que el espectrómetro no tiene el poder de resolución suficiente, puesto que $\Delta\lambda = 0.0017 \text{ \AA}$.

PROBLEMA 3.19 Indique:

- las longitudes de onda del visible a las cuales presenta líneas de emisión el $^4\text{He}^+$, y
- ¿a qué valores de n_1 y n_2 corresponde cada una?

Respuesta a) 4687.2 Å en una serie y 6562.1, 5413.2, 4860.8, 4543.0, 4340.0, 4201.1, 4101.3 y 4026.8 Å en otra.

PROBLEMA 3.20 Elabore una gráfica para la constante de Rydberg en función del peso atómico, considerando a éste como un número entero de una.

PROBLEMA 3.21 Calcule la energía de ionización de $^4\text{He}^+$ y $^3\text{He}^+$, cuyas masas, en una, son 3.01603 y 4.0026.

3.4 LAS ORBITAS ELIPTICAS DE SOMMERFELD

Como hemos visto, el movimiento planetario alrededor del Sol es similar al de un electrón en un átomo, salvo que, en este último caso, Bohr tuvo que negar ciertas consideraciones clásicas de la electrodinámica y postular la cuantización del momento angular. Desde principios del siglo XVII se conocía (Kepler) que los planetas tenían trayectorias elípticas. El tratamiento newtoniano del problema de Kepler, de una fuerza central inversamente proporcional al cuadrado de la distancia, conduce a las siguientes trayectorias posibles, dependiendo de la energía E del sistema:

- $E > 0$ hipérbola (algunos cometas).
- $E = 0$ parábola.
- $E < 0$ elipse (planetas), siendo el círculo un caso especial.

Para el átomo, estamos interesados en energías negativas, por lo cual la trayectoria elíptica es la más general. Puede demostrarse que la energía E sólo depende del eje mayor de la elipse, lo cual fue contemplado por Bohr en 1913, y es un teorema de importancia en su teoría. Muchas fórmulas de la sección anterior conservan su validez si se reemplaza r por la mitad del eje mayor de una elipse. Es decir, la energía total en el modelo de Bohr no se afecta si el electrón gira en un círculo de radio r o en una elipse cualquiera (con el núcleo en un foco), con semieje mayor $a = r$ (véase Fig. 3.14).

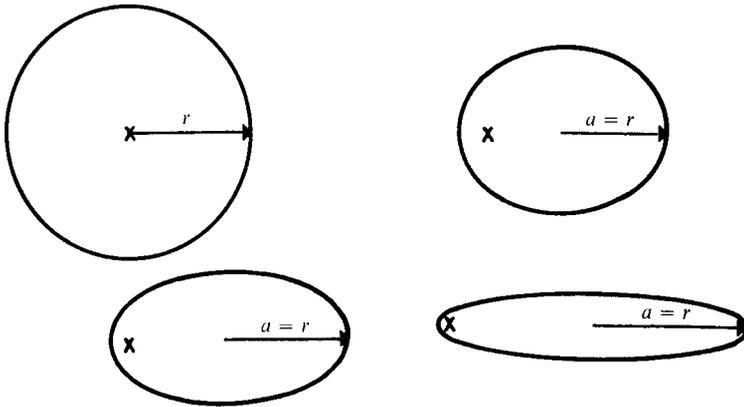


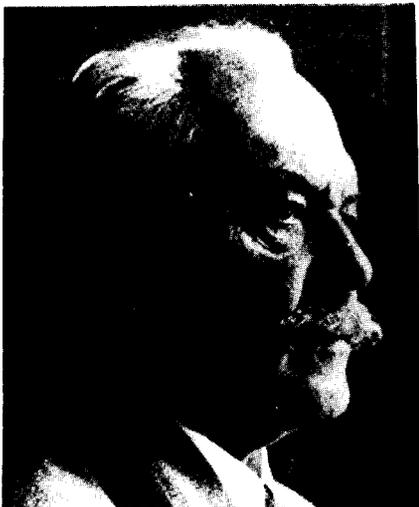
Figura 3.14 La energía total del átomo de Bohr es la misma para cualquier trayectoria elíptica donde $a = r$. La posición del núcleo se representa con una cruz.

En esta sección analizaremos cómo A. Sommerfeld y W. Wilson introdujeron, simultánea aunque independientemente, reglas de cuantización adicionales a la de Bohr, en 1915. Ello conduce a que no cualquier trayectoria elíptica sea permitida.

3.4.1 Reglas de cuantización. Nuevos números cuánticos

Tanto en el trabajo de Planck como en el de Einstein, la energía cuantizada se expresa como un múltiplo entero del cuanto fundamental, $h\nu$,

$$E_n = nh\nu$$



ARNOLD SOMMERFELD (1868-1951).
(Tomada de D'Abro, *The Rise of the New Physics*, Dover Publications.)

Pasando v dividiendo al lado izquierdo,

$$E_n/v = nh \quad (3-81)$$

vemos que el cociente de energía entre frecuencia tiene iguales unidades que h , llamadas unidades de *acción*, es decir,

$$\text{acción} = \text{energía} \cdot \text{tiempo} = \text{energía/frecuencia}$$

Sustituyendo el hecho de que, dimensionalmente,

$$\text{energía} = \text{masa} \cdot \text{velocidad}^2 = \text{masa} \cdot \text{velocidad} \cdot \frac{\text{longitud}}{\text{tiempo}}$$

tenemos que

$$\text{acción} = \text{masa} \cdot \text{velocidad} \cdot \text{longitud} \quad (3-82)$$

o bien

$$\text{acción} = \text{cantidad de movimiento} \cdot \text{longitud} \quad (3-83)$$

Podemos decir entonces, de (3-81), que la acción es, en la teoría cuántica, un múltiplo entero de h .

Para el modelo de Bohr, aplicando (3-82) y teniendo en cuenta que el electrón recorre en un giro un perímetro de circunferencia, tenemos que el producto de cantidad de movimiento por longitud (acción) es

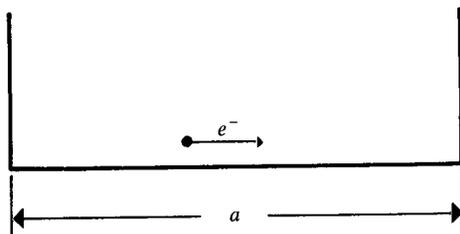
$$mv(2\pi r) = nh$$

Esta ecuación no es más que la cuantización del momento angular

$$L = mvr = nh/2\pi = nh$$

La igualdad (3-83) da entonces la pauta para introducir reglas de cuantización. Todo lo que hay que hacer es encontrar la acción total como la suma de los productos de cantidad de movimiento por coordenada para la trayectoria de la partícula. Estas reglas de cuantización fueron ideadas por Wilson y Sommerfeld en 1915. Cada coordenada del sistema, a la cual existe asociado un momento clásico, puede cuantizarse separadamente.

Ejemplo 3.6 Aplique el principio de cuantización de Sommerfeld y Wilson a un electrón que se mueve en un segmento de recta de longitud a .



De (3-82), la acción es igual a $p = mv$ por la longitud recorrida en un ciclo completo. Dicha longitud es $2a$ para este ejemplo. Así,

$$\text{Acción} = mv(2a) = nh \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

De aquí, la velocidad del electrón está cuantizada, pudiendo tomar los valores

$$v = \frac{nh}{2am} \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

La energía cinética estará, igualmente, cuantizada:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{m}{2} \frac{n^2h^2}{4a^2m^2}$$

$$E_c = \frac{n^2h^2}{8ma^2} \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

En el caso de un movimiento elíptico (Fig. 3.15) son necesarias dos coordenadas para describir la posición del electrón: la distancia al núcleo, r , y el ángulo, ϕ .

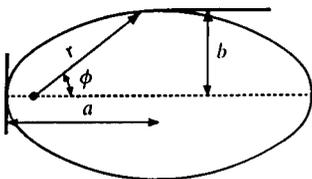


Figura 3.15 Hay dos grados de libertad en el movimiento elíptico en un plano.

Así, la acción asociada al movimiento radial, A_r , sería un múltiplo entero de h :

$$A_r = n_r h \quad ; \quad n_r = \text{entero}, \tag{3-84}$$

al igual que la acción involucrada a la coordenada angular, A_ϕ ⁹,

$$A_\phi = k h \quad ; \quad k = \text{entero}, \tag{3-85}$$

donde k es denominado *número cuántico acimutal*.

El cálculo de las acciones A_r ¹⁰ y A_ϕ de (3-84) y (3-85) lleva a que

$$A_\phi = 2\pi L = k h \tag{3-86}$$

y

$$A_r = 2\pi L \left(\frac{a}{b} - 1 \right) = n_r h \tag{3-87}$$

donde L es la cantidad de movimiento angular.

⁹ $A_\phi = \oint L d\phi$, donde $L = mr^2 \frac{d\phi}{dt}$.

¹⁰ Para el interesado, $A_r = \oint p_r dr$, donde $p_r = m \frac{dr}{dt}$. El símbolo \oint indica que la integral debe hacerse en un ciclo completo (desde $\phi = 0$ hasta $\phi = 2\pi$).

De (3-86)

$$L = k\hbar \quad (3-88)$$

y entonces el momento angular resulta estar cuantizado, como en el modelo de Bohr¹¹. Sustituyendo (3-88) en (3-87) obtenemos

$$2\pi k\hbar \left(\frac{a}{b} - 1 \right) = n_r \hbar$$

Rearreglando, alcanzamos una relación entre n_r y k , los números cuánticos, que es

$$\frac{b}{a} = \frac{k}{n_r + k} \quad (3-89)$$

Esta ecuación implica que k no puede valer 0, pues ello sería equivalente a tener una trayectoria elíptica sin eje menor ($b = 0$), la cual es una recta. Esto queda descartado, pues habría colisión entre núcleo y electrón. Por ello,

$$k = 1, 2, 3, \dots \quad (3-90)$$

En n_r no existe esta restricción, o sea, que

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3-91)$$

La energía total en este modelo resulta ser

$$E = -\frac{\kappa^2 Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2 (n_r + k)^2}$$

que es idéntica a la de Bohr (3-72) si se define que

$$n = n_r + k \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3-92)$$

Es costumbre emplear el número cuántico de Bohr, n (*número cuántico principal*), en lugar del radial, n_r . De (3-89) tenemos que

$$\frac{b}{a} = \frac{k}{n} \quad (3-93)$$

lo cual implica que sólo son trayectorias elípticas aceptables aquéllas que satisfacen esta ecuación. O sea, elipses cuyos ejes mayor y menor siguen una proporción como el cociente de dos enteros.

Para $n = 1$ se tendría el estado con menor energía. Entonces, k sólo puede valer la unidad y n_r cero, de acuerdo con (3-92). Para otros valores de n , los posibles para k y n_r están en la siguiente tabla.

¹¹ Salvo que ahora depende del número cuántico acimutal. k .

n	k	n_r	$b/a = k/n$
1	1	0	1
2	2	0	1
	1	1	1/2
3	3	0	1
	2	1	2/3
	1	2	1/3
4	4	0	1
	3	1	3/4
	2	2	1/2
	1	3	1/4

Tabla 3.4 Posibles valores de k y n_r para una n dada desde 1 a 4. Se tabula también la relación de los semiejes menor a mayor de la elipse correspondiente.

Puesto que el semieje mayor, a , toma los mismos valores que los radios de las órbitas de Bohr (3-73), resulta que para el hidrógeno,

$$a_n = 52.946n^2 \text{ (pm)}$$

Con este dato y la relación b/a de la tabla 3.4 podemos dibujar las elipses (círculos cuando $b/a = 1$) para los primeros cuatro valores de n , lo cual se ha hecho en la figura 3.16.

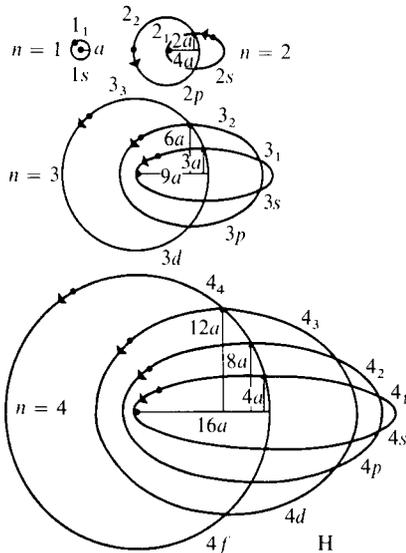


Figura 3.16 Órbitas elípticas de Sommerfeld donde se ha empleado la notación n_k . a_0 es el radio de Bohr para la primera órbita. (La nomenclatura s, p, d, f se discutirá posteriormente en la Sec. 4.3.)

PROBLEMA 3.22 ¿Existe diferencia entre la cuantización del momento angular en los modelos de Bohr y Sommerfeld?

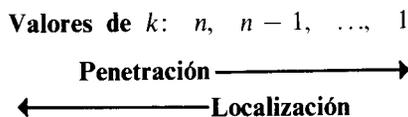
b) ¿Cuál de las órbitas del Li^{2+} tiene semieje menor, $b = 105.89 \text{ pm}$?

Respuesta $n = 3, k = 2$, o bien, $n = 6, k = 1$

Del modelo de Sommerfeld es claro que, aunque no introduce nuevos estados energéticos, el electrón puede moverse ahora en diferentes órbitas: desde la n_n (círculo) hasta la n_1 (elipse más excéntrica). De ello se han generado algunos conceptos importantes:

- 1) **Penetrabilidad**
Decimos que una órbita elíptica es más penetrante conforme más cerca del núcleo puede pasar el electrón. Por tanto, a mayor excentricidad de la elipse (menor valor de k) tenemos órbitas más penetrantes.
- 2) **Localizabilidad**
Decimos que una órbita elíptica está más localizada conforme menos varía la distancia al núcleo cuando el electrón gira. De aquí que las órbitas menos excéntricas (círculos, con valor de $k = n$ máximo) son las más localizadas.

Penetrabilidad y localizabilidad son conceptos contrarios: las órbitas más penetrantes son las menos localizadas, y viceversa:



Aunque para una elipse el valor de r , la distancia núcleo-electrón, es variable, su valor promedio, \bar{r} , resulta depender tanto de n como de k :

$$\bar{r} = \frac{1}{Z} (a_0/2)(3n^2 - k^2) \tag{3-94}$$

Es claro que las órbitas con mayor valor de k están, en promedio, más cerca del núcleo. En la tabla 3.5 se encuentran los valores de \bar{r}/a_0 para las órbitas de $n = 1$ a 4 del hidrógeno ($Z = 1$).

ORBITA n_k	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1	4_2	4_3	4_4
\bar{r}/a_0	1	11/2	4	13	23/2	9	47/2	22	39/2	16

Tabla 3.5 Distancia promedio al núcleo en radios de Bohr.

Estos últimos conceptos jugarán un papel importante en el entendimiento de las propiedades de átomos polieletrónicos, como veremos más adelante.

3.4.2 La cuantización del espacio.

El momento angular del modelo de Bohr-Sommerfeld

En la sección anterior, el movimiento del electrón se ha restringido a un plano, como era el caso del modelo de Bohr. Con las reglas de cuantización de Wilson y Sommerfeld puede tratarse el caso tridimensional y, obviamente, aparece un tercer número cuántico: el llamado *número cuántico magnético*, m .

Para un k dado, m puede tomar los valores siguientes:

$$m = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm k \quad (3-95)$$

Todas las posibles órbitas que pueden trazarse escogiendo diferentes ángulos θ (véase Fig. 3.17) se ven reducidas a unas cuantas, dependiendo del valor de m .

Por ejemplo, para $k = 1$, cuando m puede valer 1 ó -1 , sólo es factible $\theta = 0^\circ$ ó 180° (o lo que es igual, la rotación con $\theta = 0^\circ$, pero en sentido inverso).

En general, para una k dada, θ sólo puede tomar los valores que satisfagan

$$\cos \theta = \frac{m}{k} \quad (3-96)$$

Lo que nos interesa anotar en esta sección es que, como k restringe los valores de la magnitud del momento angular, L , de acuerdo con (3-88), entonces m está relacionado también con L , según (3-96).

Multiplicando (3-96) lado a lado por (3-88), que indica

$$L = kh \quad ((3-88))$$

tenemos

$$L \cos \theta = mh \quad (3-97)$$

Sabemos que L es un vector perpendicular a la órbita y, como se muestra en la figura 3.18, $L \cos \theta$ corresponde a la componente z del momento angular.

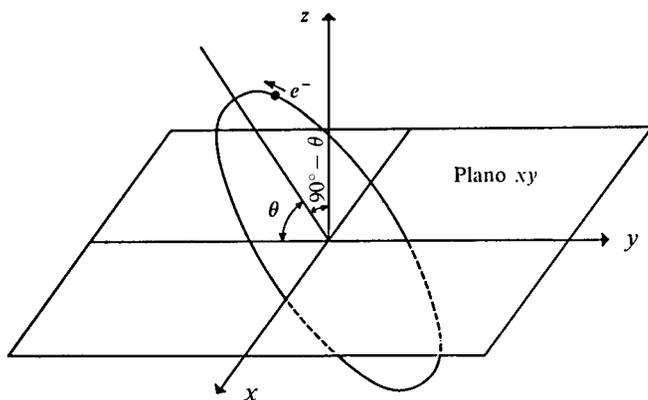


Figura 3.17 Las posibilidades orbitales en tres dimensiones son infinitas, según se escoja el ángulo θ .

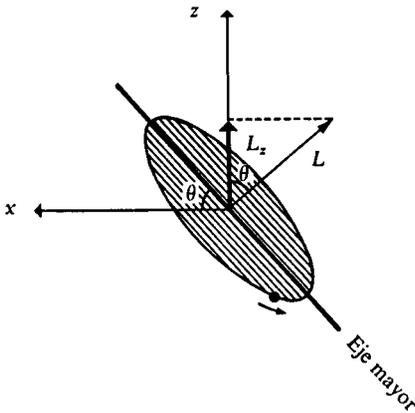


Figura 3.18 Ya que z es perpendicular a x y L al eje mayor de la elipse, θ es también el ángulo formado entre L y el eje z , y entonces $L_z = L \cos \theta$.

Entonces, (3-97) puede escribirse como

$$L_z = m\hbar \tag{3-98}$$

y es claro que m introduce la cuantización a la componente z del momento angular orbital, L_z .

Analicemos la situación para casos particulares.

1) Si $k = 1$, de (3-88), la magnitud de L es

$$L = \hbar$$

Además, de (3-98), como $m = 1$ o $m = -1$,

$$L_{z_1} = \hbar \quad ; \quad L_{z_2} = -\hbar$$

correspondiendo L_{z_1} a $\theta = 0^\circ$ y L_{z_2} a $\theta = 180^\circ$, según (3-96). Los dos posibles movimientos orbitales para $k = 1$ corresponden a los de la figura 3.19.

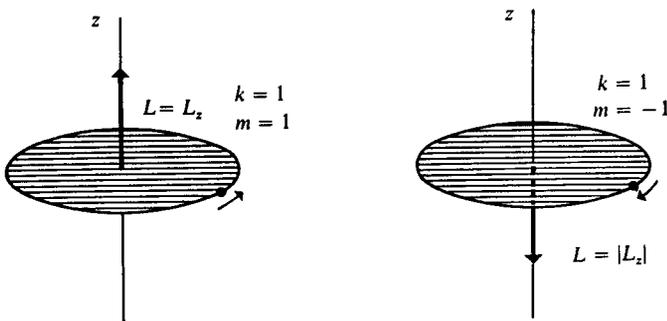


Figura 3.19 Para $k = 1$, el momento angular apunta precisamente hacia el eje z , y entonces $|L_z| = L$.

2) Si $k = 2$, de (3-88),

$$L = 2h$$

Pero m puede tomar cuatro valores: $m = \pm 1, \pm 2$. Los casos $m = 2$ o $m = -2$ corresponden al anterior, pues $|L_z|$ vuelve a ser igual a L y θ es 0° y 180° . Sin embargo, para $m = \pm 1$ las componentes L_z son, según (3-98),

$$L_z = h \quad \text{y} \quad L_z = -h$$

con

$$\theta = \arccos 1/2 = 60^\circ \quad \text{y} \quad \theta = \arccos -1/2 = 120^\circ$$

El vector L tiene entonces una magnitud doble de aquél de la figura 3.19, y las cuatro posibilidades orbitales se presentan en la figura 3.20.

PROBLEMA 3.23 Haga un análisis similar a los anteriores para encontrar las seis posibles órbitas para $k = 3$.

PROBLEMA 3.24 ¿Es factible una órbita elíptica en el hidrógeno con una orientación tal que $\theta = 78^\circ 27' 47''$ y semieje mayor $a = 1.32365 \text{ nm}$?

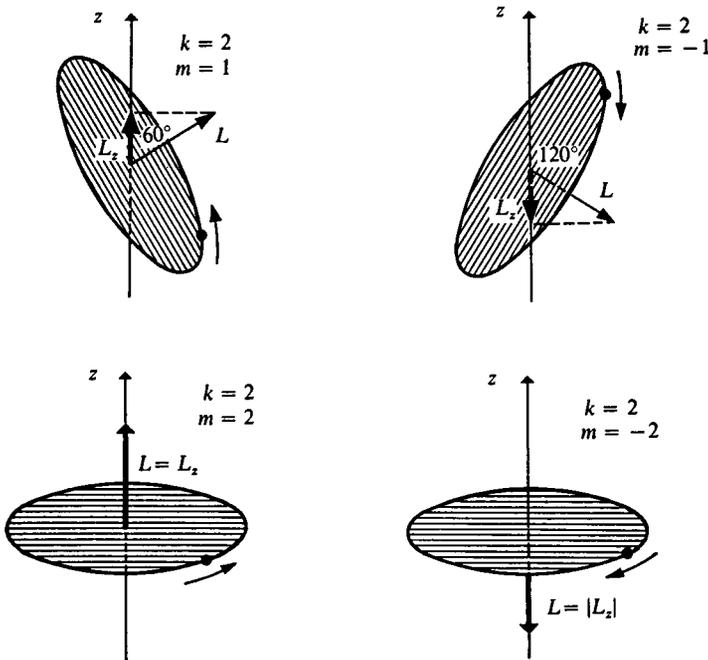


Figura 3.20 Cuantización de la componente en z de L para $k = 2$.

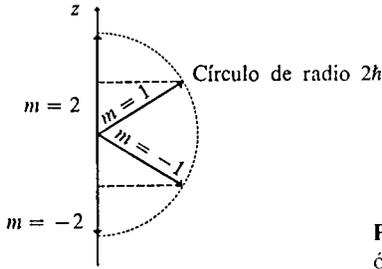


Figura 3.21 Los cuatro vectores L de las diferentes órbitas para $k = 2$.

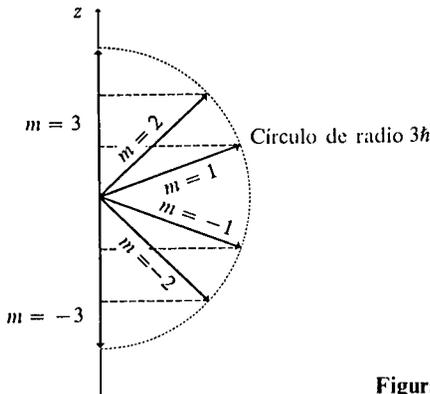


Figura 3.22 Las seis posibilidades para L si $k = 3$.

Con objeto de simplificar, se acostumbra dibujar únicamente los vectores L de las diferentes órbitas en un solo plano. Para $k = 2$, el diagrama simplificado se presenta en la figura 3.21, y para $k = 3$, en la figura 3.22.

En la tabla 3.6 hemos incluido el número de posibles órbitas para cada valor de n y k .

Dejamos para el siguiente capítulo el análisis de estas diferentes posibilidades orbitales para el electrón, aunque podemos ir adelantando el resultado: si cada órbita pudiera albergar un electrón en un átomo polielectrónico, la configuración electrónica de los elementos no sería congruente con la ley periódica. Además, las cantidades de momento angular obtenidas aquí no están del todo de acuerdo con algunos resultados espectroscópicos. La razón

SUBCAPA n_k	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1	4_2	4_3	4_4
Posibles órbitas (o diferentes valores de m)	2	2	4	2	4	6	2	4	6	8
Total para cada n	2	6		12			20			

Tabla 3.6 Órbitas posibles en el modelo de Bohr-Sommerfeld.

de este fracaso del modelo de Bohr-Sommerfeld es atribuible al número cuántico acimutal, k , el que sería corregido posteriormente por el mismo Sommerfeld (véase Sec. 5.1.1) al introducir un nuevo número cuántico, $l = k - 1$. Asimismo, hubo que esperar 10 años más para que el descubrimiento del espín electrónico (Sec. 5.1.3) proporcionara una comprensión más sólida del momento angular de los átomos. Todos estos problemas habrían de ser totalmente resueltos por la mecánica cuántica entre los años de 1926 a 1930.

A pesar de todo lo anterior, en la siguiente sección presentamos varias de las evidencias positivas de este modelo atómico.

3.5 ALGUNAS CONSECUENCIAS DEL MODELO BOHR-SOMMERFELD

Buena acogida tuvo el modelo atómico cuántico, pero aún era confusa su aplicación en átomos de más de un electrón. Apenas estaba aparentemente resuelta la estructura atómica y la interpretación del espectro del hidrógeno y los iones hidrogenoides.

En esta sección presentamos algunas evidencias que apoyaron la idea de la cuantización de los átomos complejos, como lo fueron los experimentos de excitación por colisiones (3.5.1). En la segunda sección se analiza cómo las adiciones de Sommerfeld al modelo de Bohr fueron empleadas para explicar la presencia de líneas espectrales dobles en el hidrógeno (3.5.2). Finalmente, se discuten los experimentos de Moseley, en 1913 y 1914, sobre la relación entre el número atómico y la emisión de rayos X, con lo que este tercer capítulo termina.

3.5.1 Excitación de átomos por colisiones

El modelo de Bohr, como fue propuesto originalmente, dio una explicación inequívoca y cuantitativa del espectro del hidrógeno y los iones hidrogenoides como He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , etc. Sin embargo, los espectros de emisión para átomos con más de un electrón no pudieron ser interpretados de igual forma. No obstante, como dichos espectros consistían también de líneas discretas, era obvio que los átomos más complejos presentaban también estados estacionarios y que al absorber radiación podían ser excitados empleando cantidades bien definidas de energía. Por ejemplo, para el sodio, las líneas del espectro de absorción, mostradas en la figura 3.4 que corresponden a la serie llamada *principal*¹², se tabulan a continuación.

¹² Término acuñado por Rydberg. Las transiciones involucradas ocurren del estado basal a los estados llamados *P* (inicial de «principal»). En la sección 4.3.1 se incluye más sobre este punto.

LINEA	λ (Å)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	ENERGÍA DE LA RADIACION	
			(aJ)	(eV)
1	5897.56	16 956.16	0.3368	2.102
2	3303.90	30 267.26	0.6011	3.752
3	2853.63	35 043.09	0.6960	4.344
4	2681.17	37 297.15	0.7408	4.624
5	2594.67	38 540.55	0.7655	4.778
6	2544.49	39 300.61	0.7806	4.872
Límite	2412.54	41 450.083	0.8233	5.139

Tabla 3.7 Longitudes de onda del espectro de absorción del sodio obtenidas por R. T. Birge en 1910. La primera corresponde a la llamada línea *D* de Fraunhofer.

A partir de estos datos (obtenidos antes del advenimiento de la teoría de Bohr), podemos construir el siguiente diagrama para las energías de los estados o términos *P* del sodio¹³.

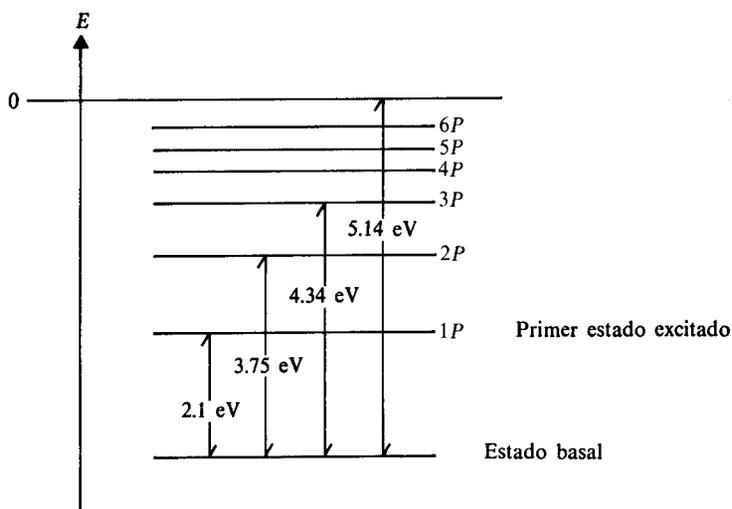


Figura 3.23 Diagrama de estados *P* para el sodio a partir de datos espectroscópicos.

La existencia de niveles cuantizados de energía en los átomos pudo verificarse mediante otros experimentos diferentes a los de absorción de luz. Sólo bastaba dar al átomo la energía necesaria para promoverlo a algún estado excitado. En 1914, James Franck (1882-1964) y Gustav Ludwig Hertz (1887-1975)¹⁴ idearon un experimento de este tipo, que consiste en hacer colidir electrones con alta energía sobre átomos de un elemento en estado gaseoso.

¹³ En la sección 4.3.1 se amplía la información respecto al espectro completo de los metales alcalinos.

¹⁴ Se les otorgó el premio Nobel de física en 1925.

Cuando la energía cinética de los electrones sea menor a 2.1 eV (para el sodio, por ejemplo), la colisión no puede producir la excitación del átomo y sólo hay un intercambio de energía de traslación (*colisión elástica*).

En este caso, el cambio en la energía cinética del electrón que incide debe ser, en valor absoluto, idéntico al del átomo, pues de un simple balance de energía (1 indica antes y 2 después de la colisión)

$$E_{c1} + E'_{c1} = E_{c2} + E'_{c2} \quad ; \quad \Delta E_c = -\Delta E'_c$$

$\begin{matrix} \text{átomo} & \text{electrón} & \text{átomo} & \text{electrón} \end{matrix}$

Sin embargo, para valores de energía cinética que superen el valor crítico de 2.1 eV, la colisión producirá un aumento en la energía interna del átomo mediante excitación, a expensas de la energía cinética del electrón (*colisión inelástica*) y no se da la igualdad de energías cinéticas del caso previo.

Ejemplo 3.7 Efectúe el balance de energía para una colisión inelástica.

Solución En este caso hay que considerar que antes de la colisión el átomo tiene una energía interna determinada por el número cuántico n_1 . Después de la colisión, como se ha producido la excitación, la energía interna dependerá de n_2 .

Igualando entonces las energías antes y después de la colisión tenemos

$$(E_{c1})_{\text{átomo}} + (E'_{c1})_{\text{electrón}} + E_{n1} = (E_{c2})_{\text{átomo}} + (E'_{c2})_{\text{electrón}} + E_{n2}$$

de donde, llamando $\Delta E_{\text{excitación}} = E_{n2} - E_{n1}$,

$$(\Delta E_c)_{\text{átomo}} + (\Delta E'_c)_{\text{electrón}} = -\Delta E_{\text{excitación}}$$

La existencia de uno u otro tipo de colisión puede verificarse con el uso de un galvanómetro que registre la corriente de electrones después de someterse al impacto con los átomos. El resultado que se obtiene está esquematizado en la figura 3.24.

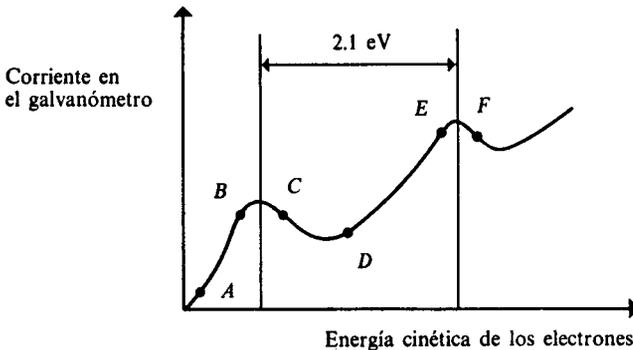


Figura 3.24 Curva de energía crítica para el sodio (obtenida por vez primera por J. T. Tate y P. D. Foote en 1917).

La forma de esta curva puede explicarse de la siguiente forma:

- 1) Para bajas energías cinéticas, los electrones sufren colisiones elásticas, y si logran llegar al galvanómetro, lo hacen produciendo una pequeña corriente (punto *A* en la figura).
- 2) Mientras mayor es la velocidad de los electrones, más de ellos alcanzan el galvanómetro y producen, cada vez, mayor flujo de corriente (punto *B*).
- 3) Los electrones que coliden con átomos y poseen la energía cinética suficiente para excitarlos, transfieren toda su energía a éstos, lo que provoca que la intensidad de corriente empiece a disminuir (punto *C*).
- 4) Si la energía de los electrones es superior, éstos pueden colidir y aun conservar una buena velocidad para alcanzar el galvanómetro, por lo que la corriente vuelve a crecer (entre *D* y *E* en la figura).
- 5) Cuando los electrones tengan una energía suficiente como para, después de una primera colisión inelástica, lograr excitar a un segundo átomo, la corriente volverá a tener un máximo y disminuirá posteriormente (punto *F*).

Así, la distancia entre dos máximos de la figura corresponderá a la energía de excitación.

Por supuesto, si la energía cinética es muy grande, un electrón podrá producir una excitación (de 2.1 eV) y una ionización (de 5.14 eV), por lo que la forma de la curva de la figura 3.24 se complica posteriormente. Sin embargo, a partir de ella pueden también obtenerse valores de energías de ionización o de excitaciones complejas. Algunos potenciales¹⁵ o energías de ionización de los primeros elementos, obtenidas de esta forma, se muestran en la tabla 3.8.

H	2.18
He	3.94
Li	0.86
Be	1.49
B	1.33
C	1.80
N	2.33
O	2.18
F	2.79
Ne	3.45
Na	0.82

Tabla 3.8 Energías de ionización (aJ).

Ejemplo 3.8

- a) La energía de ionización del mercurio es de 1.6721 aJ. ¿Cuál sería la velocidad de un electrón necesaria para que una colisión con Hg produjese Hg^+ ?

¹⁵ Como en el aparato la lectura corresponde a una diferencia de potencial, en voltios (que numéricamente coincide con la energía de ionización, en electrón-voltios), se usa también frecuentemente el término «potencial de ionización», aunque en el texto preferimos el de «energía de ionización».

- b) ¿Qué diferencia de potencial eléctrico, $\Delta\phi$, aceleraría el electrón hasta alcanzar esa velocidad?

Solución Para empezar, transformamos la energía de ionización E_I a eV para conocer su valor en estas unidades:

$$E_I = 1.6721 \text{ aJ} \frac{1 \text{ eV}}{0.16022 \text{ aJ}} = 10.437 \text{ eV}$$

- a) Por un simple balance energético, suponiendo que la energía cinética del electrón se emplea íntegramente para ionizar al Hg, obtenemos

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

Y de aquí despejamos la velocidad como

$$v = \sqrt{2E_I/m}$$

Reemplazando los datos en el sistema internacional de unidades:

$$v = [2(1.6721 \times 10^{-18} \text{ J})/(9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg})]^{1/2}$$

$$v = 1.916 \times 10^6 \text{ m/s}$$

- b) La energía potencial eléctrica, según se discutió en la sección 2.3.3, es

$$V = e(\Delta\phi)$$

y debe convertirse en la energía cinética del electrón que es igual, a su vez, a E_I , es decir,

$$e(\Delta\phi) = E_I$$

de donde

$$\Delta\phi = \frac{E_I}{e} = \frac{1.6721 \times 10^{-18} \text{ J}}{1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}} = 10.437 \text{ V}$$

y vemos que, numéricamente, esta diferencia de potencial (en voltios) es idéntica a la energía de ionización expresada en electrón-voltios. Por esto, como lo que resulta medirse en el experimento es $\Delta\phi$, la lectura del voltímetro coincide con la energía de ionización, en eV (de ahí el nombre de «potencial de ionización»).

PROBLEMA 3.25 Calcule la diferencia de potencial mínima necesaria para que un electrón adquiera una energía cinética capaz de producir, por impacto, la ionización de un átomo de hidrógeno y la primera excitación de otro.

Respuesta $\Delta\phi = 13.6(1 + 3/4) = 23.8 \text{ eV}$.

En resumen, el experimento de Franck y Hertz mostró que los sistemas atómicos están cuantizados no sólo como resulta aparente en procesos de absorción y emisión de fotones, sino también mediante bombardeo de partículas, lo que representa un punto a favor de la teoría de Bohr.

3.5.2 Estructura fina del espectro de hidrógeno

Algunos años después de que Balmer presentó su ecuación empírica sobre las líneas espectrales del visible para el hidrógeno, Albert Abraham Michelson (1852-1931)¹⁶ encontró que las líneas H_α y H_β eran en realidad dobles (*dobletes*) separadas apenas por 0.14 y 0.08 Å, respectivamente. Un resultado similar reportó Paschen para la línea a 4686 Å del He^+ en 1915.

Si la línea H_α era en realidad un doblete, ello implicaba que existían dos transiciones (de $n_1 = 3$ a $n_2 = 2$) con energía ligeramente diferente, lo cual no era previsto por el modelo de Bohr.

Un mes después de la publicación de Paschen, apareció el trabajo de Sommerfeld con la introducción de las órbitas elípticas, que dio una primera explicación a este fenómeno.

Para que el momento angular del electrón sea constante en una trayectoria elíptica es necesario que cuando r sea pequeña (afelio) la velocidad sea grande, y viceversa, al crecer r (perihelio), v debe disminuir. El símil planetario es la ley de Kepler, que indica que el radio vector del Sol a un planeta barre áreas iguales en tiempos iguales.

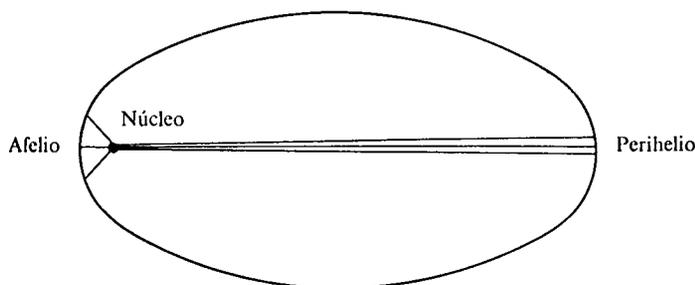


Figura 3.25 La velocidad del electrón cerca del núcleo es mayor que en el perihelio, de tal manera que se «barran» áreas iguales en intervalos de tiempo iguales.

Como la velocidad de giro del electrón es cercana a la de la luz (para n pequeña), Sommerfeld empleó la teoría de la relatividad. Según ésta, para partículas con velocidad parecida a c , la masa varía de acuerdo con la ecuación

$$m = m_0 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$$

donde m_0 es la masa en reposo de la partícula. Según esto, la masa del electrón en el afelio es mayor que en el perihelio, lo que provoca que el movimiento siga una trayectoria de roseta (véase Fig. 3.26).

Lo importante a señalar aquí es que este efecto no se da para órbitas circulares ($k = n$) y se acrecienta conforme la elipse es más excéntrica ($k \rightarrow 1$). De aquí, Sommerfeld concluyó que el estado $n = 2, k = 1$ no tiene la misma energía que el $n = 2, k = 2$, lo cual pudo explicar los dobletes (o estructura fina) del espectro del hidrógeno.

¹⁶ Premio Nobel de física en 1907 por sus estudios sobre la velocidad de la luz, los cuales contribuyeron a que Einstein ideara la teoría de la relatividad.

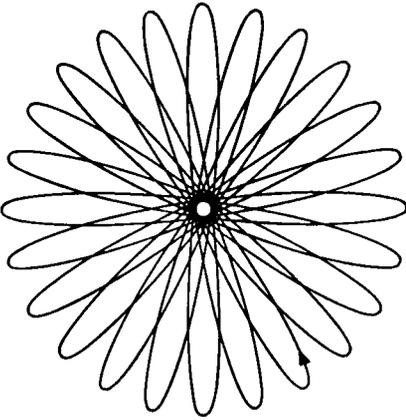


Figura 3.26 Avance del perihelio debido a consideraciones relativistas.

La energía de las órbitas de Sommerfeld dependía entonces de n y k , según se indica:

$$E_{n,k} = \frac{2\pi^2 k^2 Z^2 e^4 \mu}{n^2 h^2} \left[1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (3-99)$$

donde

$$\alpha = \frac{2\pi k e^2}{hc} \simeq \frac{1}{137} \quad (3-100)$$

es llamada *constante de estructura fina*. Note que el factor fuera del paréntesis en (3-99) es la energía de Bohr.

PROBLEMA 3.26 Demuestre que α es adimensional.

Ejemplo 3.9

- a) Calcule las energías de los estados 1_1 , 2_1 y 2_2 del Li^{2+} empleando el modelo de Sommerfeld.
- b) Obtenga las longitudes de onda de las transiciones $2_2 \rightarrow 1_1$ y $2_1 \rightarrow 1_1$.

Solución

- a) De la fórmula (3-72), las energías de Bohr para $n = 1$ y $n = 2$ son -19.6066 y -4.90165 aJ, respectivamente.

Así, empleando (3-99) obtenemos:

$$E_{1_1} = -19.6066 \left[1 + \frac{9(1/137.04)^2}{1} \left(\frac{1}{1} - \frac{3}{4(1)} \right) \right]$$

$$E_{1_1} = -19.6066(1.00012) = -19.60895 \text{ aJ}$$

$$E_{2_1} = -4.90165 \left[1 + \frac{9(1/137.04)^2}{2} \left(\frac{1}{1} - \frac{3}{4(2)} \right) \right]$$

$$E_{2_1} = -4.90165(1.00015) = -4.90238 \text{ aJ}$$

$$E_{2_2} = -4.90165 \left[1 + \frac{9(1/137.04)^2}{2} \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{4(2)} \right) \right]$$

$$E_{2_2} = -4.90165(1.00003) = -4.90180 \text{ aJ}$$

b) Para una transición $-\Delta E = h\nu = hc/\lambda$, de donde

$$\lambda = \frac{hc}{-\Delta E}$$

como

$$E_{2_2} - E_{1_1} = -14.7071 \times 10^{-18} \text{ J}$$

y

$$E_{2_1} - E_{1_1} = -14.7066 \times 10^{-18} \text{ J},$$

obtenemos las longitudes de onda

$$\lambda_{2_2 \rightarrow 1_1} = 135.057 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{2_1 \rightarrow 1_1} = 135.062 \text{ \AA}$$

Por lo que la primera línea de Lyman para el Li^{++} sería un doblete con una separación de menos de 0.01 \AA .

PROBLEMA 3.27 Calcule la $\Delta\lambda$ para las transiciones $4_1 \rightarrow 2_2$ y $4_4 \rightarrow 2_2$ en el He^+ .

La explicación de la estructura fina del hidrógeno significó un punto a favor de la teoría de Bohr-Sommerfeld, pero se supo posteriormente que los dobletes espectrales tenían otro origen: el espín electrónico, tema que se aborda en la sección 5.1.3.

3.5.3 La ley de Moseley

Aquí describiremos la utilidad de la teoría de Bohr para interpretar los llamados «espectros de rayos X» de muchos elementos. Este es un caso insólito, pues, como ya hemos mencionado, la teoría atómica cuántica parecía ser utilizable solamente para átomos con un electrón.

En la sección 2.9.3 describimos el descubrimiento de los rayos X, en 1895. Estos son producidos cuando se hacen incidir electrones de alta energía sobre un blanco. Se habló allí de que la desaceleración de los electrones al pasar cerca de los núcleos atómicos era la responsable de la emisión de fotones de alta energía (véase Fig. 2.44).

Aunque los rayos X fueron empleados con motivos quirúrgicos desde tres meses después de su descubrimiento, su naturaleza no fue comprendida sino muchos años después. Antes de que se les considerara como radiación electromagnética, en 1909, se encontró que en la producción de rayos X existe una mayor abundancia de dos tipos de emisiones. La más penetrante (o *rayos X duros*) recibió posteriormente el nombre de *radiación K*, y la menos penetrante (o *rayos X blandos*), de *radiación L*. En la figura 3.27 presentamos una gráfica típica, de intensidad contra longitud de onda, en la producción de rayos X.

Estas curvas no pudieron obtenerse hasta que se demostró la naturaleza ondulatoria de los rayos X, en 1912, cuando, a sugerencia de Max von Laue (1879-1960), se obtuvieron los primeros patrones de interferencia de rayos X, usando un cristal como rejilla de difracción. Los trabajos que realizaron William Henry Bragg (1862-1942) y su hijo William Lawrence Bragg (1890-

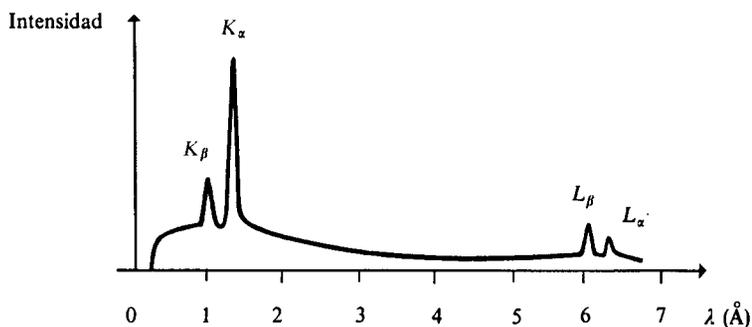


Figura 3.27 Las radiaciones K y L son las más intensas en la producción de rayos X por bombardeo de un sólido con electrones de alta velocidad. En realidad, cada una consiste en dos emisiones con longitud de onda parecida a las que se les colocan los subíndices β y α . La radiación K es más penetrante por su menor longitud de onda.

1971) sobre la estructura de los cristales los hizo merecedores, en 1915, del premio Nobel de física.

Unos meses después de la presentación de la teoría de Bohr, en 1913, un joven inglés, Henry Gwyn Jeffreys Moseley (1887-1915), realizó un estudio sistemático sobre las líneas K de 10 elementos (Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn), el que amplió a más de 50 elementos en 1914. En la figura 3.28 se presentan los resultados de Moseley.

De la regularidad de sus resultados, Moseley destacó la ausencia de un elemento entre Ca y Ti, el escandio¹⁷, y remarcó el hecho de que los espectros



HENRY G. J. MOSELEY (1887-1915).
(Cortesía del Museum of the History of Science, Oxford, Inglaterra.)

¹⁷ Moseley no contaba con una muestra de escandio, pues es muy difícil separarlo de los metales con los que aparece conjuntamente en la naturaleza.

PESOS ATOMICOS ACTUALES

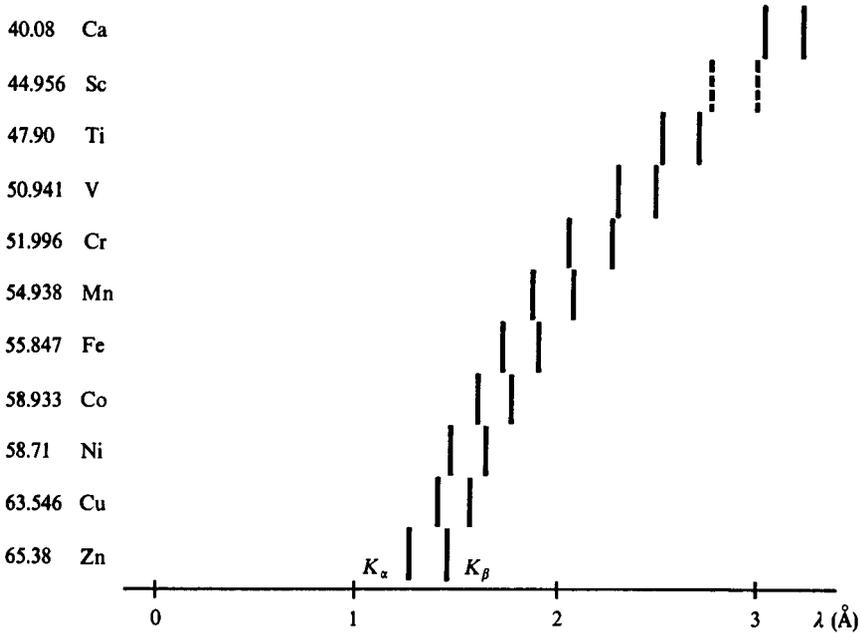


Figura 3.28 Longitud de onda de las líneas K_{α} y K_{β} según Moseley.

de Co y Ni, con pesos atómicos semejantes, revelaban que el cobalto debía preceder al níquel en la tabla periódica. Otros resultados posteriores indicaron también la ausencia de otros elementos, como tecnecio, hafnio y prometio. A partir de sus datos, Moseley encontró una relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia en la emisión de rayos X y el número atómico, Z .

PROBLEMA 3.28 A partir de los datos siguientes:

Elemento	Núm. atómico	λ (Å)	
		K_{α}	K_{β}
Fe	26	1.94	1.75
Co	27	1.79	1.62
Ni	28	1.66	1.48
Cu	29	1.54	1.39

- Haga una gráfica de $(\bar{\nu})^{1/2}$ contra Z .
- Haga otra de $(\bar{\nu})^{1/2}$ contra el peso atómico.
- ¿Qué curva se asemeja más a una recta?
- ¿Cuál es la pendiente de la gráfica a)?

La hoy llamada ley de Moseley indica que

$$\bar{\nu} = AR(Z - \sigma)^2 \quad (3-101)$$

donde R es la constante de Rydberg. Para las líneas K_α , Moseley encontró $A = 3/4$ y $\sigma = 1$, es decir,

$$\bar{\nu}_K = \frac{3}{4} R(Z - 1)^2 \tag{3-102}$$

PROBLEMA 3.29 ¿A qué longitud de onda se tendría la emisión K_α del prometio ($Z = 61$), elemento ausente en la naturaleza?

A y σ tomaban otros valores para la radiación L ($A = 5/36$, $\sigma = 7.4$). Inclusive al encontrarse posteriormente otras líneas de emisión, llamadas M , N , O , etc., la relación (3-101) conservó su validez, aunque aproximada.

De acuerdo con (3-102), una gráfica de $\sqrt{\bar{\nu}_K/R}$ (variable adimensional) contra Z es una línea recta con pendiente $\sqrt{3/2} = 0.866$. En la figura 3.29 puede constatarse este hecho. Nótese que para números atómicos grandes, además de haber cierto alejamiento de la tendencia recta, las líneas K_α y K_β son en realidad dobletes.

Vayamos ahora a la interpretación de la ley de Moseley. El primer hecho notable es que las líneas de rayos X no muestran la periodicidad característica de los elementos. Los resultados no son similares para los elementos de la misma familia, sino que dependen estrictamente del número atómico, o sea, del número de protones en el núcleo. Cualquiera que sea el fenómeno responsable de la emisión, no tiene que ver nada con los electrones más externos de los átomos, sino con aquéllos más cercanos al núcleo.

Fue J. J. Thomson quien apuntó que en este proceso los electrones de los anillos más internos eran ionizados, quedando una vacante.

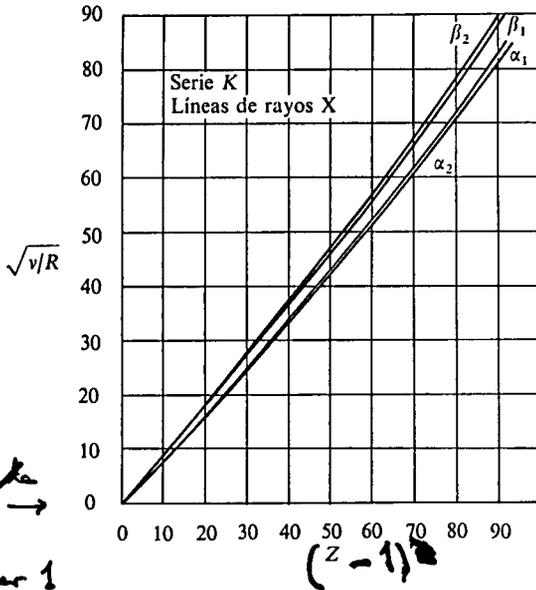


Figura 3.29 Gráfica de $\sqrt{\nu/R}$ contra Z para las líneas K_α y K_β de la mayoría de los elementos.

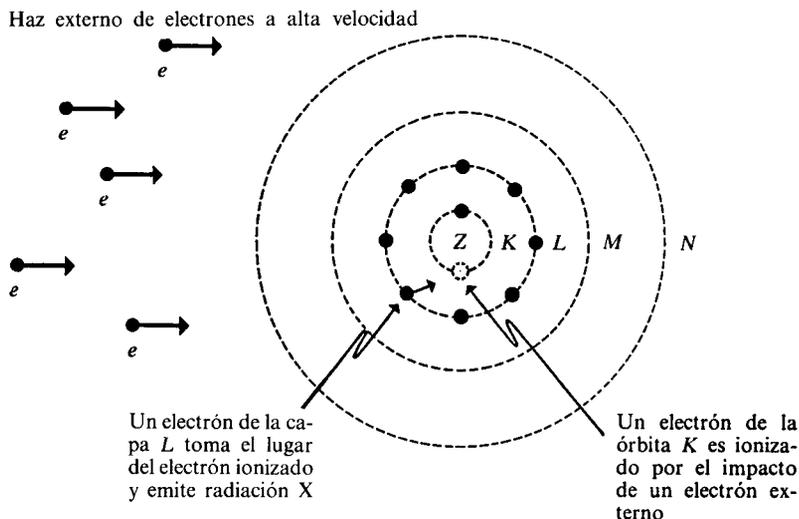


Figura 3.30 Órbitas de Bohr en la generación de rayos X. (No están a escala.)

Nombrando a los anillos de Bohr de acuerdo con lo expresado en la figura 3.30, pensemos que un electrón de la órbita K es ionizado al efectuarse una colisión con uno de los electrones del haz externo. Este estado excitado, con una vacante en la capa K, es altamente inestable, por lo que un electrón de la capa L puede ocupar este hueco, emitiendo con ello radiación electromagnética. El proceso es equivalente a una transición electrónica con $n_1 = 2$ y $n_2 = 1$. El factor $(Z - 1)$ en la fórmula de Moseley sugiere que en la transición el electrón «siente» una atracción de $Z - 1$ protones.

Si suponemos, como lo hizo Bohr para los primeros elementos, que en la capa K un átomo siempre tiene dos electrones en su estado basal, al ser ionizado uno de ellos se queda sólo con uno. Por ello, el electrón que va a ocupar el lugar del que salió «siente» la atracción nuclear menguada, debido a la presencia de un electrón en la capa K, muy cercana al núcleo. Este fenómeno se conoce como *efecto pantalla*. Es decir, los electrones más internos «apantallan» (sirven de pantalla) la carga nuclear a los electrones más externos.

Suponiendo válida la fórmula de Bohr (3-78) para estas transiciones en átomos polielectrónicos, pero reemplazando a Z por $Z - 1$, tenemos

$$\bar{\nu} = (Z - 1)^2 \left(\frac{M}{M + m} \right) R_{\infty} \left[\frac{1}{1} - \frac{1}{2^2} \right]$$

y llamando

$$R = R_{\infty} \left(\frac{M}{m + M} \right)$$

arribamos precisamente a la fórmula de Moseley:

$$\bar{\nu} = (Z - 1)^2 R(3/4)$$

Así, vemos que las líneas K_α del espectro provienen de la ionización en la capa K y su subsecuente ocupación por un electrón de la L . Asimismo, la línea L_α se produce al ionizarse un electrón de la capa L y ser ocupada la vacante por un electrón de la M .

En este último caso Moseley encontró $\sigma = 7.4$ en (3-101), lo que puede interpretarse como si al electrón que pasa de M a L le fueran apantallados 7.4 protones del núcleo debido a los electrones presentes en las órbitas K y L .

A $(Z - \sigma)$ se le ha venido a conocer como la *carga nuclear efectiva*, o sea, el número de protones que «siente efectivamente» un electrón en un átomo.

PROBLEMA 3.30 Las líneas L_α experimentales de algunos metales se dan a continuación:

λ (Å)	Z	ELEMENTO
5.712	41	Nb
5.395	42	Mo
4.836	44	Ru
4.588	45	Rh
4.359	46	Pd
4.145	47	Ag
3.948	48	Cd
3.764	49	In
3.592	50	Sn

Suponiendo que esas emisiones se tienen con una transición de $n_1 = 3$ a $n_2 = 2$:

a) Encuentre si la ecuación de Bohr

$$\bar{\nu} = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

representa adecuadamente los datos para $\sigma = 7.4$.

- b) ¿Puede hallar un valor de σ más adecuado?
- c) El Tc ($Z = 43$) es un elemento no presente en la naturaleza. ¿Cuál sería la longitud de onda aproximada de su emisión L_α ?

A partir de la ley de Moseley pudieron conocerse con certeza los números atómicos de casi todos los elementos. Con ello, aunque el modelo de Bohr no era cuantitativo para átomos con más de un electrón, no hubo de pasar mucho tiempo para que se empezara a conocer la constitución electrónica de los elementos y se explicara su comportamiento periódico. En este proceso hubo de ser trascendental la contribución del mismo Bohr y de varios químicos, quienes propusieron sus propios modelos atómicos cualitativos para explicar el comportamiento químico de las sustancias, lo que constituye el tema del siguiente capítulo.

3.6 RESUMEN

El modelo atómico de Bohr, el primer modelo cuántico, es el resultado de la necesidad de explicar tanto los espectros de emisión y absorción de los elementos como la existencia del núcleo. Con el modelo de Bohr puede entenderse el comportamiento espectroscópico del átomo de hidrógeno y de los iones hidrogenoides, los resultados de los experimentos de Frank Hertz y el origen de los rayos X. Sin embargo, a pesar de que hay respuesta, aún hay muchas preguntas que no pueden responderse.

PROBLEMAS

- 1 Transforme la ecuación de Balmer $\lambda = b \left(\frac{n^2}{n^2 - 2^2} \right)$ en la forma de la de Rydberg, (3-4).
- 2 La quinta línea de emisión del átomo de hidrógeno en el visible-ultravioleta fue determinada experimentalmente en $\lambda = 3971.24 \text{ \AA}$ una vez que Balmer había propuesto su relación empírica. Encuentre la predicción de Balmer para esta línea y el porcentaje de error respecto al valor experimental.
- 3 Balmer sugirió que las fórmulas para otras series espectrales del hidrógeno se podrían obtener reemplazando el 2 de su ecuación por otros números enteros. Por ejemplo:

$$\lambda = b \left(\frac{n^2}{n^2 - 1^2} \right) \quad \text{o} \quad \lambda = b \left(\frac{n^2}{n^2 - 3^2} \right)$$

Demuestre que, de esta manera, además de no obtenerse las series de Lyman, Paschen, etc., se tendría un límite común para todas las series al crecer n .

- 4 En la ecuación (3-1) se tienen las longitudes de onda de las dos emisiones del sodio en el visible. *a)* Desarrolle una ecuación para la diferencia de energía de dos fotones con longitudes de onda λ_1 y λ_2 , y *b)* aplíquela a las referidas líneas del sodio.
- 5 Sometiendo una sal a la llama en un mechero de Bunsen puede detectarse la presencia de bario, debido a la emisión de un color característico. La transición predominantemente responsable de esta emisión tiene una energía de 0.379 aJ. *a)* ¿De qué color se ve a la llama el bario? (emplee la Tabla 2.5 de la Sec. 2.5.2). *b)* La correspondiente energía para el calcio es de 0.319 aJ. ¿Qué color presenta a la llama una sal de calcio?
- 6 Un espectroscopista de un universo diferente al nuestro obtuvo experimentalmente la longitud de onda para las líneas de emisión del elemento «juliano». A partir de sus resultados encontró la siguiente relación simple de números enteros:

$$\bar{\nu} = a \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{m} \right) \quad \text{con} \quad n < m$$

Si la longitud de onda de la primera transición de la primera serie es de 2.075 μm (unidad de longitud empleada en ese universo), calcule el valor de la constante a y los números de onda de las cuatro primeras líneas de las series con $n = 1$ y $n = 2$.

- 7 a) ¿Cuál de los siguientes fotones es más energético: el que produce la segunda línea de la serie de Brackett o el de la novena de Pfund? b) ¿Cuál es la diferencia de energía entre ambos?
- 8 Suponga que el modelo planetario describe adecuadamente el movimiento del electrón alrededor de un protón en reposo. a) ¿A qué distancia del núcleo orbitaría si su velocidad angular fuera de 1.6×10^{16} rad/s? b) ¿A qué distancia del núcleo giraría el electrón si su velocidad fuese de 1.6 Mm/s? c) Si el electrón diera una revolución en un segundo, ¿qué tanto distarían electrón y núcleo?
De la ecuación (3-77), la constante de Rydberg viene dada por

$$R = \frac{2\pi^2\kappa^2 e^4 \mu}{ch^3}$$

- 9 Demuestre que la energía de los posibles estados estacionarios del átomo de hidrógeno puede escribirse como:

$$E_n = (-hc/n^2)R$$

- 10 El cociente entre la velocidad del electrón en la primera órbita de Bohr y la velocidad de la luz es una constante adimensional llamada *constante de estructura fina*, α . Demuestre: a) que $\alpha = \kappa e^2/hc$ vale aproximadamente 1/137; b) que puede escribirse E_n en función de α como

$$E_n = -\alpha^2 mc^2 / 2n^2$$

- 11 ¿Cuánta energía se requiere para ionizar al electrón del ${}^4\text{He}^+$ cuando se encuentra en la órbita $n = 6$?
- 12 ¿Cuál es el radio de la primera órbita del ion ${}^6\text{Li}^{+2}$?
- 13 Suponiendo que el núcleo del tritio es exactamente tres veces más pesado que un protón, ¿en cuántos \AA diferirían las primeras líneas de Lyman y Balmer del hidrógeno y el tritio?
- 14 El electrón del hidrógeno sufre una transición desde la órbita con velocidad de 3.125×10^5 m/s a aquella con momento angular de 3.1635×10^{-34} J·s. a) ¿Cuáles son los números cuánticos de estas órbitas? b) ¿Cuál es la frecuencia del fotón emitido?
- 15 ¿Qué transiciones electrónicas en el He^+ tienen energías prácticamente iguales a la de los fotones correspondientes a la primera y segunda líneas de la serie de Balmer del hidrógeno?
- 16 Suponga que un átomo de hidrógeno excitado, con su electrón en la quinta órbita de Bohr, sólo se mantiene en ese estado durante 10^{-7} s. Calcule cuántas veces orbita el electrón en ese lapso, antes de caer hacia un estado de menor energía.
- 17 a) Calcule la cantidad de movimiento del fotón emitido por el hidrógeno en la transición $n_1 = 6$ a $n_2 = 1$. b) Como la cantidad de movimiento ha de conservarse en la emisión, el átomo debe sufrir un retroceso (movimiento en sentido contrario a la dirección del fotón emitido). Calcule la velocidad de retroceso.

- 18 La energía de los rayos cósmicos es tan enorme que pueden transformarse en partículas. La primera partícula elemental (más pesada que el electrón) que se detectó en la radiación cósmica fue el muón, μ^- , el cual tiene la misma carga que el electrón, pero una masa 207.2 veces mayor. Un muón μ^- puede ser atraído por un protón, formándose un «átomo de hidrógeno muónico», donde μ^- reemplaza al electrón existente en el hidrógeno ordinario. a) Calcule la masa reducida del sistema muón-protón. b) ¿Cuál es el radio de la primera órbita del hidrógeno muónico? c) Obtenga la energía de ionización de este pseudoátomo. d) ¿Cuál es la longitud de onda de la primera línea de la serie de Lyman en este caso?
- 19 La tercera ley de Kepler para el movimiento planetario indica que «los cuadrados de los periodos de revolución son proporcionales a los cubos de los semiejes mayores de las órbitas». ¿Es válido lo anterior para el electrón en el modelo de Bohr, donde, por tenerse órbitas circulares, debe interpretarse al radio como el semieje?
- 20 En 1949, C. E. Moore reportó los siguientes valores experimentales de la constante de Rydberg para el hidrógeno, deuterio y tritio:

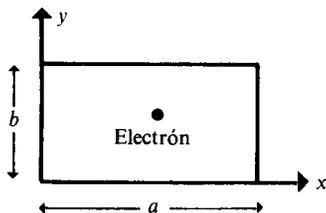
$$\text{H: } 109\,678.758\text{ cm}^{-1}$$

$$\text{D: } 109\,708.596\text{ cm}^{-1}$$

$$\text{T: } 109\,718.526\text{ cm}^{-1}$$

Calcule las masas de los núcleos de H, D y T a partir de estos datos y compárelas con las obtenidas por otros métodos ($M_{\text{H}} = 1.007825$ uma, $M_{\text{D}} = 2.0140$ uma, $M_{\text{T}} = 3.01605$ uma).

- 21 Extienda el ejemplo 3.6 aplicando la regla de cuantización a un electrón dentro de un rectángulo como el que se indica.



- a) Cuantice separadamente las componentes x e y de la acción, mostrando los posibles valores de v_x y v_y .
- b) Encuentre los posibles valores de la energía cinética del electrón en el rectángulo.
- c) Con base en el resultado de b), extienda el mismo para un paralelepípedo con lados a , b y c .
- 22 a) Calcule la distancia del semieje menor para las órbitas elípticas 5_5 , 5_4 , 5_3 , 5_2 y 5_1 del átomo de hidrógeno, según Sommerfeld. b) Haga un diagrama que muestre dichas órbitas.
- 23 Indique los tres números cuánticos de Sommerfeld n , k , m que caracterizan a la órbita con orientación espacial dada por $\theta = 66^\circ 25' 44''$. ¿Son suficientes estos datos para calcular el momento angular de un electrón en esta órbita? Si es afirmativa la respuesta, calcúlelo.

- 24 ¿Qué diferencia de potencial debe aplicarse para acelerar un electrón y producir la ionización del flúor (véase Tabla 3.8) por colisión en un experimento de Franck-Hertz?
- 25 ¿Cuál es la energía cinética mínima para que un electrón logre colidir inelásticamente con un ion de Li^{2+} ?
- 26 a) ¿A qué velocidad deben viajar dos átomos de hidrógeno de tal forma que al colidir pueda producirse la ionización de uno de ellos?
 b) La energía cinética media de una partícula en un gas, según la teoría cinético-molecular, es de $3/2 kT$. ¿A qué temperatura mínima se espera que las colisiones entre átomos de hidrógeno conduzcan a la ionización completa, creándose un plasma de protones y electrones? ($k = 1.38054 \times 10^{-23}$ J/K).
- 27 Estime la longitud de onda y la energía del fotón de la emisión K_α del Lr ($Z = 103$).
- 28 La energía de emisión K_β es mayor que la K_α , aunque de menor intensidad. ¿Podría interpretarse la emisión K_β en función del modelo de Bohr?
- 29 El principio general del experimento de Moseley puede servir para identificar los elementos que forman un cierto compuesto. Es de esperarse que, por ejemplo, en el NaCl los electrones más internos de sodio y cloro no difieren mucho de aquéllos en sus elementos puros. Es decir, los enlaces químicos modifican la estructura de los electrones externos, pero casi no afectan a los internos. Por ejemplo, se ha medido la emisión K_α de cierto elemento en 50 diferentes compuestos donde aparece. Las longitudes de onda varían entre 5.388 Å y 5.412 Å. ¿De qué elemento se trata?

BIBLIOGRAFIA

- Ayra, A. P., *Elementary Modern Physics*, Reading, Mass., Addison-Wesley, 1964.
- Bohr, N., «On the Constitution of Atoms and Molecules. Part II, Systems Containing Only a Single Nucleus», *Philosophical Magazine*, 1913, 26, 467.
 ——— *Idem*, parte I, *Philosophical Magazine*, 1913, 26, 1.
- Brescia, F., «The Rutherford atom revisited», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 646.
- Cartmell, E., y Fowles, G. W. A., *Valencia y estructura molecular*, Barcelona, Ed. Reverté, S. A., 1970, caps. 1 y 2.
- Díaz-Peña, M., y Roig Mountaner, A., *Química-física*, Madrid, Ed. Alhambra, 1972, volumen I, cap. 1.
- Garret, A., «The Bohr Atomic Model: Niels Bohr», *J. Chem. Ed.*, 1962, 39, 534.
- Haendler, B. L., «Presenting the Bohr Atom», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 372.
- Herzberg, G., *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Nueva York, Dover, 1944.
- Holton, G., y Roller, D. H. D., *Foundations of Modern Physical Science*, Reading, Mass., Addison-Wesley, tercera edición, 1965, caps. 33 a 35.
- Hylleraas, E. A., *Mathematical and Theoretical Physics*, Nueva York, Wiley Interscience, 1970, vol. II, parte IV, cap. 2.
- Huheey, J. F., *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Nueva York, Harper and Row, 1972, cap. 1.

- Karplus, M., y Porter, R. N.**, *Atoms and Molecules. An Introduction for Students of Physical Chemistry*, Menlo Park, W. A. Benjamin, 1970.
- Lovett Cline, B.**, *Los creadores de la nueva física*, México, Fondo de Cultura Económica, 1973, caps. 6 y 7.
- Mason, F. P., y Richarson, R. W.**, «Why doesn't the electron falls into the nucleus», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 40.
- Sievers, D. R.**, «Niels Bohr», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 303.
- Smeaton, W. A.**, «Moseley and the Numbering of the Elements», *Chem. in Brit.*, 1965, 1, 353.
- Ter Haar, D.**, *The Old Quantum Theory*, Oxford, Pergamon Press, 1967.
- Van Spronsen, J. W.**, «Atomic Number before Moseley», *J. Chem. Ed.*, 1979, 56, 106.
- White, H. E.**, *Introduction to Atomic Spectra*, Japón, McGraw Hill, 1934, caps. 2, 3, 6, 7 y 16.