

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.

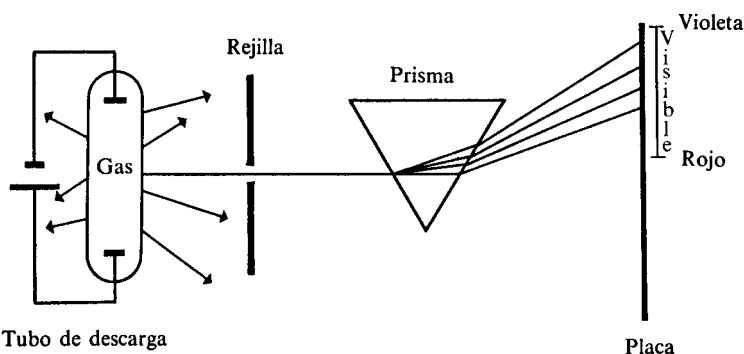


Figura 3.1 Diagrama de un espectrómetro de prisma.

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

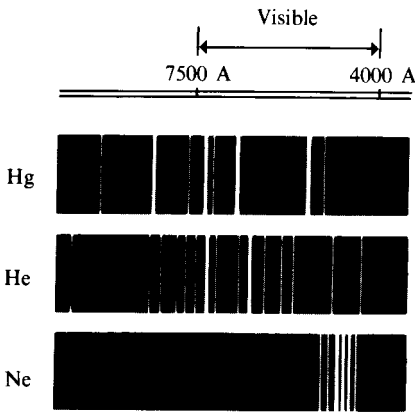


Figura 3.2 Parte del espectro de emisión del mercurio, del helio y del neón.

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.*

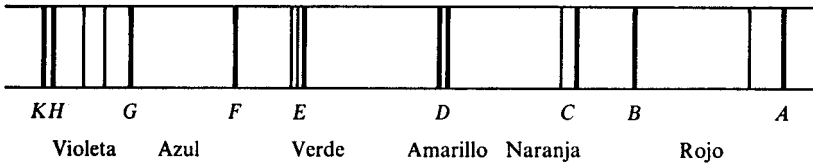


Figura 3.3 Líneas oscuras de Fraunhofer en la parte visible del espectro solar. Actualmente se conocen más de 15 000 líneas oscuras, parte de las cuales corresponden al visible.

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.

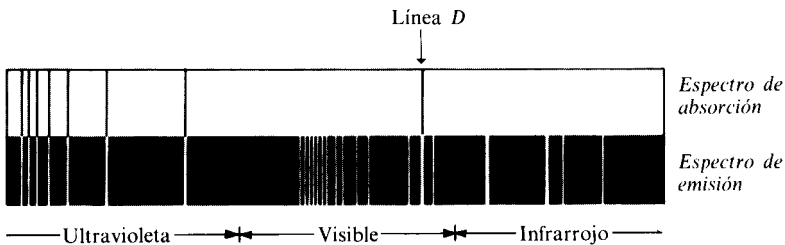


Figura 3.4 Comparación de los espectros de emisión y absorción del sodio.

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.

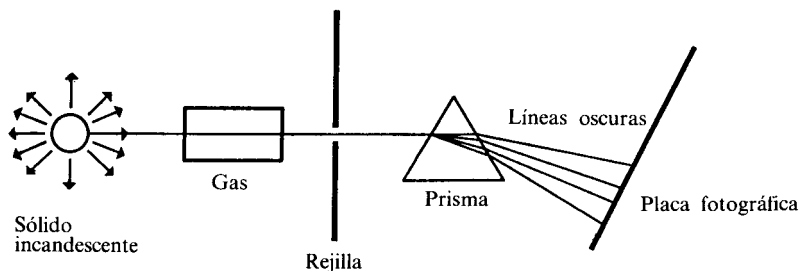


Figura 3.5 Espectrómetro para obtener el espectro de absorción de un gas.

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):

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

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 :

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

El valor más reciente para R_H es

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

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

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

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 ATÓMICO 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.

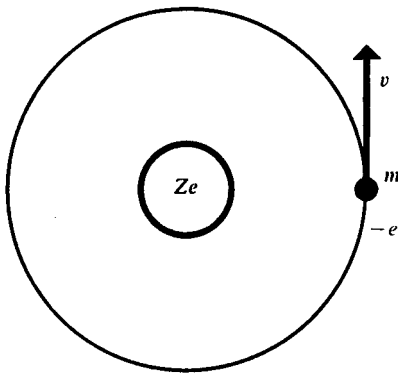


Figura 3.6 Movimiento planetario de un electrón alrededor de un núcleo masivo.

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

$$V = \kappa \frac{qq'}{r} \tag{3-10}$$

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

$$V = -\kappa \frac{Ze^2}{r} \tag{3-11}$$

La energía total es entonces

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

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).

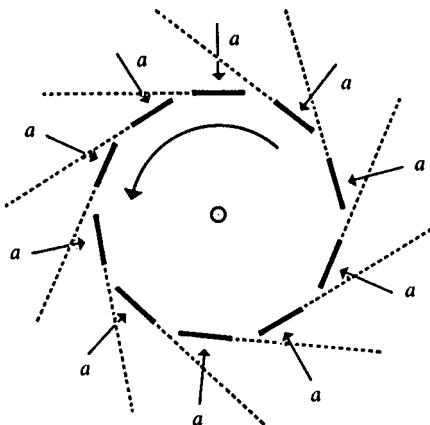


Figura 3.7 Las líneas de puntos representarían el movimiento del electrón en ausencia de fuerzas (rectilíneo). Como en cada punto de su trayectoria se ejerce una fuerza central sobre él, se mueve en un círculo.

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.

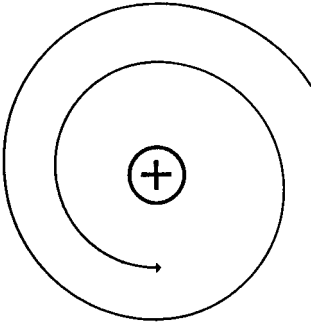


Figura 3.8 El modelo planetario clásico predice que el átomo es inestable.

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:

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

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).

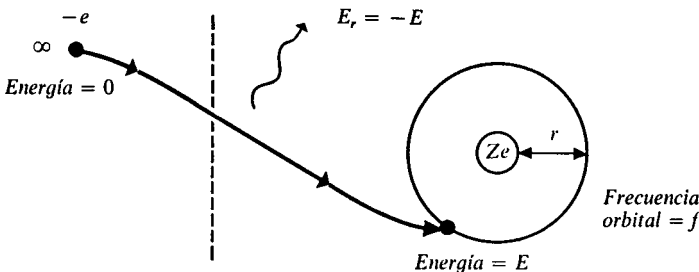


Figura 3.9 Al enlazarse un electrón desde el infinito hasta un estado estacionario, Bohr sugirió que se emitía una radiación homogénea cuya frecuencia ν era igual a la mitad de la frecuencia orbital final del electrón f .

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

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

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.

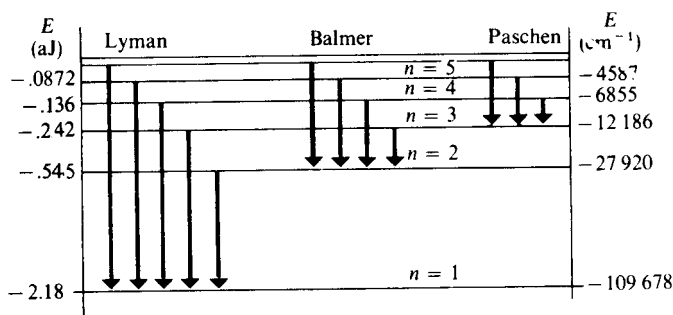


Figura 3.10 Diagrama de estados de energía para el hidrógeno. Las energías se muestran en dos escalas: una en julios, y la otra, directamente, en cm^{-1} (números de onda), unidad de uso común por los espectroscopistas.

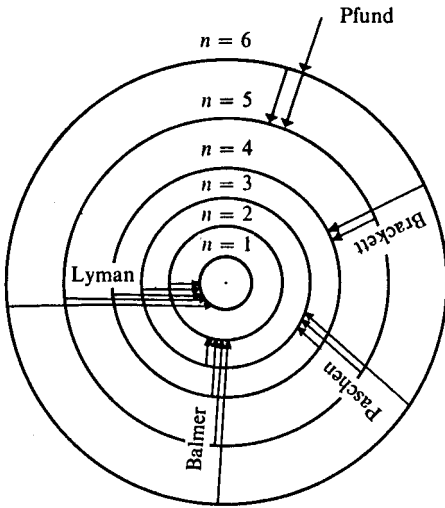


Figura 3.11 Según la teoría de Bohr, las líneas de emisión siguen la relación de Rydberg, pues n_1 y n_2 no son más que los estados inicial y final de transiciones electrónicas. En la figura no se ha conservado la escala, pues $r_n = n^2 r_1$ no se satisface.

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 .

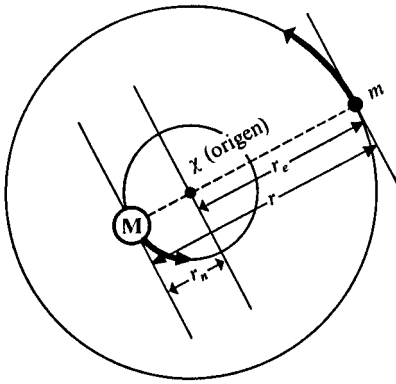


Figura 3.12 Electrón y núcleo giran alrededor del centro de masa, χ , del átomo. r_n y r_e son las magnitudes de las distancias de núcleo y electrón al centro de masa.

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

$$a_N = \omega^2 r_N \quad ; \quad a_e = \omega^2 r_e \quad (3-59)$$

Por la segunda ley de Newton,

$$F_e = M a_N + m a_e \quad (3-60)$$

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

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

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

$$-V = 2E_c \quad (3-62)$$

y entonces,

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

o bien

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

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,

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

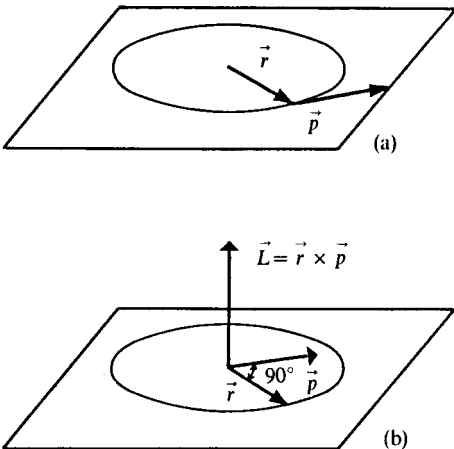


Figura 3.13 (a) Movimiento orbital de una partícula en un círculo donde se presentan los vectores posición, \vec{r} , y una cantidad de movimiento, \vec{p} . (b) Llevando \vec{p} al origen, el producto $\vec{r} \times \vec{p} = L$ resulta dirigirse hacia arriba, perpendicularmente a la órbita.

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

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

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

