



Tema 4.

Teorías atómicas: Estructura electrónica del átomo

1. Introducción

Como se vio en el primer tema, Dalton llegó a la conclusión de que la materia debía estar compuesta por átomos, lo que permitió explicar las leyes de la combinación, leyes que se habían deducido como consecuencia de la realización de muchas experiencias y medidas, es decir, a partir de datos experimentales. Avogadro avanzó más e incluso llegó a diferenciar los conceptos de átomo y molécula para así explicar las leyes de las reacciones entre gases.

Dalton postuló que los átomos eran indivisibles y, desde su punto de vista llevaba razón. En efecto, él necesitó introducir el concepto de átomo para explicar las reacciones químicas y sus leyes y precisamente en estas reacciones los átomos no se dividen.

Al químico de laboratorio le puede resultar indiferente que en otras ocasiones el átomo se rompa pues, durante las reacciones químicas permanecen enteros. Concretamente, se ha visto hasta ahora que, en muchas ocasiones (ajuste de reacciones, cálculos estequiométricos, etc.) los átomos ni se crean ni se destruyen ni se transforman unos en otros. Sin embargo, hay una serie de hechos experimentales que demuestran que el átomo es algo complejo, que está constituido por partículas más pequeñas. Tales hechos son fundamentalmente, la electrolisis, la descarga en gases y la radiactividad.

2. Partículas fundamentales

Electrolisis

Entre 1823 y 1834 el físico y químico inglés Michel Faraday enunció unas leyes que establecían relaciones cuantitativas entre cantidades de electricidad y cantidades de materia. En efecto, comprobó que la cantidad de sustancia depositada sobre un electrodo cuando una corriente eléctrica pasa por una disolución es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha circulado por la disolución.

La primera consecuencia de estos resultados es considerar:

- que los átomos de la disolución ganan o pierden electricidad durante el proceso
- y que cada átomo se relaciona con una cantidad fija de electricidad.

Por tanto, se podría decir que, en todo o en parte, los átomos deben tener una naturaleza eléctrica.

En 1891, el físico Stoney dio el nombre de electrones a las partículas de electricidad implicadas en los procesos estudiados por Faraday.

Conducción de la electricidad por los gases

Los gases son malos conductores de la electricidad. Sin embargo, cuando se encuentran a presiones muy reducidas y se establece en ellos un campo eléctrico muy intenso (se aplica una diferencia de potencial muy elevada) se hacen conductores.

La conducción de la electricidad por los gases se puede estudiar con el tubo representado en el esquema de la Figura 4.1. La placa unida al borne positivo del generador recibe el nombre de ánodo y la que se conecta al negativo cátodo.

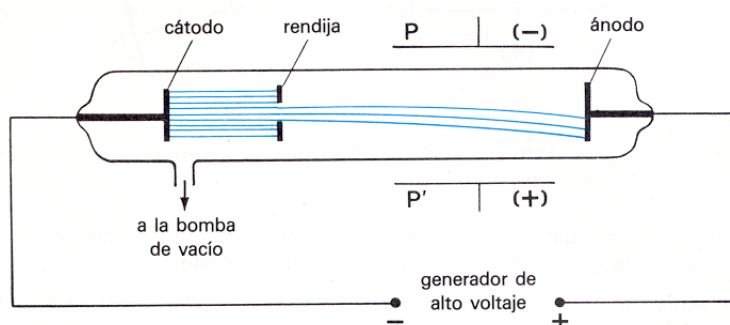


Figura 4.1.- Tubo de gases donde se realiza el experimento que permite mostrar la existencia de los electrones.

Al aplicar una tensión elevada y una presión de unos 5 mmHg se produce un paso de corriente acompañado de emisión de luz cuyo color depende del gas que haya en el tubo. A presiones más reducidas (~ 0.001 mmHg) el tubo se vuelve oscuro, pero se observa que el cátodo emite una especie de rayos que van hacia el ánodo y provocan fluorescencia en la pared del tubo contra la que chocan. Por este motivo, a dichos rayos se los denominó rayos catódicos, por proceder del cátodo.

Los rayos catódicos así producidos se hacían pasar por una rendija para tener un haz estrecho más fácil de estudiar. Si a dicho haz se le somete a la acción de campos eléctricos o magnéticos, se observa que sufren desviaciones, lo que indicaría que deben estar compuestos por algo, "partículas", cargado eléctricamente. Las placas P y P' del tubo de la Figura 4.1 permiten comprobar que efectivamente son partículas cargadas y puesto que éstas se desviaban hacia la placa cargada positivamente, se las identificó con los electrones de Stoney.

El electrón

J.J. Thomson estudió la naturaleza de los rayos catódicos utilizando un tubo de gases como el de la Figura 4.2. El ánodo estaba perforado de modo que los electrones se dirigen hacia él y lo atraviesan, quedan canalizados (rayos canales) y el estrecho haz pasa a una región en la que se somete a la acción de campos eléctricos y magnéticos

para llegar finalmente a la pantalla P recubierta de sulfuro de zinc y que se hace fluorescente en el lugar en que inciden los electrones.

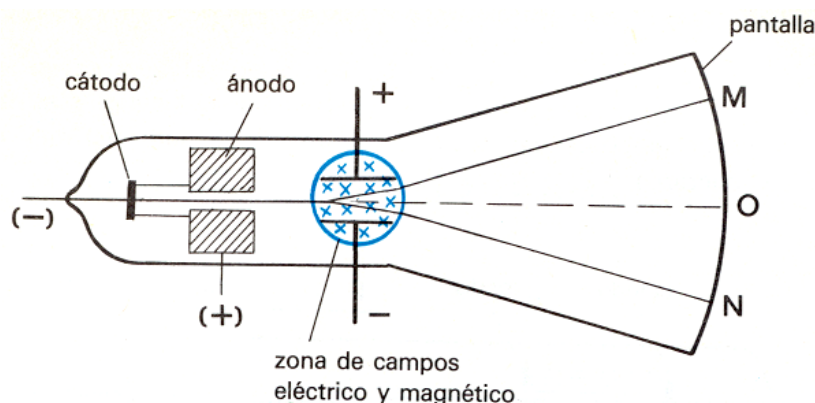


Figura 4.2. Aparato utilizado por J.J. Thomson para investigar las propiedades de los electrones. Entre las dos placas se genera un campo eléctrico y se aplica un campo magnético perpendicular al primero.

Cuando no se aplica campo eléctrico ni magnético, los electrones no se desvían de su trayectoria y llegan al punto O de la pantalla fluorescente. Sin embargo, si actúa un campo eléctrico de intensidad E, el electrón estará sometido a una fuerza cuyo valor debe ser:

$$F_E = e \cdot E \quad (4.1)$$

Donde e es la carga del electrón. Por la acción exclusiva de este campo los electrones llegarían al punto M de la pantalla.

Por otro lado, si sólo actúa un campo magnético de intensidad B, perpendicular al plano de la Figura 4.2 y cuyo sentido corresponde a aquel que supone penetrar en el plano. En este caso el campo es perpendicular a la trayectoria seguida por los electrones que penetran en él con una velocidad v. En este caso, la fuerza que el campo magnético ejerce sobre los electrones será

$$F_B = e \cdot v \cdot B \quad (4.2)$$

Los electrones se desviarán hacia abajo. Puesto que la fuerza es siempre perpendicular a la trayectoria, se trata de una fuerza centrípeta, F_c , que obligará al electrón a describir una trayectoria circular, de modo que:

$$F_B = e \cdot v \cdot B = F_c = \frac{m \cdot v^2}{R} \quad (4.3)$$

donde m es la masa del electrón y R el radio de la curvatura asociada a la trayectoria circular, por tanto

$$R = \frac{m \cdot v}{e \cdot B} \quad (4.4)$$

En este supuesto, en que sólo actúa el campo magnético, los electrones incidirán sobre el punto N de la Figura 4.2. No se conocen los valores de m ni de e , pero sí es posible conocer la intensidad de campo magnético B que se está aplicando y el valor de R se puede obtener a partir de la medida de la distancia ON . Ajustando los valores de E y B para que los rayos no se desvíen de su trayectoria se debe cumplir que

$$F_E = F_B \quad \Rightarrow \quad e \cdot E = e \cdot v \cdot B \quad (4.5)$$

Y por tanto, la velocidad de los electrones será

$$v = \frac{E}{B} \quad (4.6)$$

Introduciendo la ecuación 4.6 en la 4.4 y despejando la relación carga/masa del electrón tenemos

$$\frac{e}{m} = \frac{E}{R \cdot B^2} \quad (4.7)$$

A este cociente se le da el nombre de carga específica del electrón y se puede obtener experimentalmente pues se conocen los valores de E , B y R . Concretamente, $e/m = 1.759 \times 10^{11} \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1}$. “El valor de la relación carga-masa, e/m , es siempre el mismo cualquiera que sea el gas que llena el tubo y el cátodo empleado. De ello se infiere que los electrones son partículas con carga negativa existentes en toda la materia”

R.A. Millikan pudo determinar la carga del electrón cargando unas gotitas de aceite y hallando la fuerza que ejercía sobre ellas un campo eléctrico.

Experiencia de Millikan

Después del descubrimiento de Thomson sobre la relación carga-masa del electrón, sólo restaba determinar el valor de una de estas magnitudes para conocer las propiedades básicas de esta partícula elemental. De ello se encargó el estadounidense Robert A. Millikan (1868-1953).

Entre 1909 y 1913, Millikan perfeccionó un complejo montaje experimental, basado en el uso de un sistema en el que la aplicación de un campo eléctrico intenso entre las placas de un condensador permite mantener inmóvil y suspendida una gotita de aceite por equilibrio entre las fuerzas gravitatoria y electrostática que actúan sobre ella (Figura 4.3). De esta manera, Millikan logró determinar la carga del electrón conociendo la masa de la gota y la intensidad del campo eléctrico aplicado. Hoy día, el valor admitido de esta carga es igual a $1,60210 \times 10^{-19} \text{ C}$.

A raíz de ello y de la relación de Thomson puede deducirse la masa del electrón, que resulta igual $9,1091 \times 10^{-31}$ kg (aproximadamente 1.836 veces menor que la del átomo más ligero, el hidrógeno).

La experiencia de Millikan sirvió también para constatar que la del electrón es la unidad fundamental de carga eléctrica.

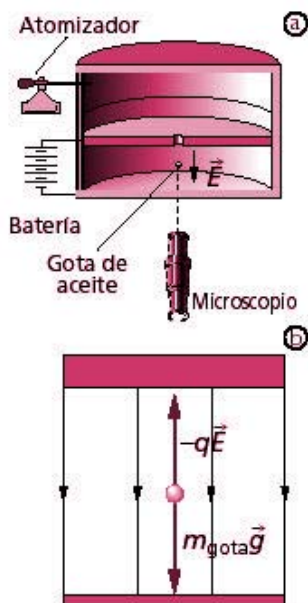


Figura 4.3.- Esquema del experimento de Millikan con el que determinó la carga y la masa del electrón. a) Se produce un equilibrio de fuerzas que se traduce en que la gota permanece inmóvil y suspendida en el aire. b) La carga de la gota es negativa.

El protón

Si la materia es eléctricamente neutra y está compuesta por partículas de carga negativa (los electrones), es de esperar que también deban existir partículas de carga positiva. En 1886 Goldstein dio la primera evidencia de la existencia de partículas con carga positiva a partir de un tubo de descarga de gases al que se le había perforado el cátodo. Observó la aparición de unos rayos cargados positivamente a los que les dio el nombre de rayos positivos o canales.

El espectrómetro de masas. Obtención de la carga específica de los iones, (q/m).

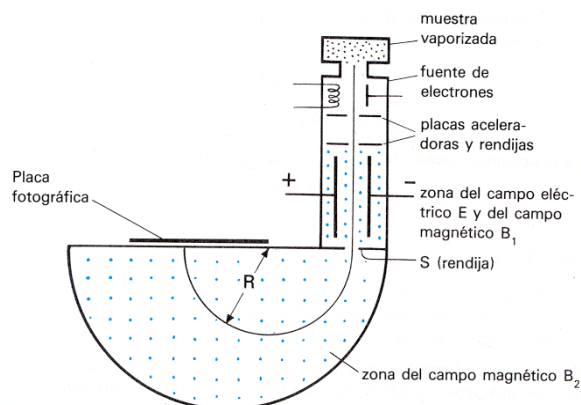


Figura 4.4.- Esquema de un espectrómetro de masas.

- 1.- Sólo pasan la rendija S los iones con v :

$$v = E/B_1 \quad (4.8)$$
- 2.- En la zona de B_2 los iones describen una trayectoria circular:

$$q \cdot v \cdot B_2 = m \cdot v^2 / R; \quad q = \text{carga del ion} \quad (4.9)$$
- 3.- R se obtiene a partir del lugar de impacto del ion

$$q/m = v/R \cdot B_2 = E/R \cdot B_1 \cdot B_2 \quad (4.10)$$
- 4.- Protón: átomo de hidrógeno que ha perdido un electrón.

Isótopos

El desarrollo del espectrómetro de masas fue clave para el descubrimiento de los isótopos. Los isótopos son átomos de un mismo elemento que difieren en su masa. Presentan igual comportamiento químico que el elemento, únicamente difieren en su masa.

Radiactividad

La radiactividad fue descubierta en **1896** por el químico francés **Becquerel** durante sus estudios sobre la fluorescencia. Observó que una placa fotográfica no expuesta a la luz y envuelta en papel negro era impresionada como por la luz visible o ultravioleta, cuando el paquete se ponía en contacto con compuestos de uranio. Becquerel supuso que el uranio debía producir algún tipo de radiación que atravesaba el papel hasta alcanzar y afectar a la emulsión fotográfica. Estudios posteriores realizados por Becquerel y otros investigadores (los esposos Curie, Joliot, Soddy, Rutherford, Chadwick y Geiger) revelaron que algunos elementos químicos pesados podían emitir radiaciones penetrantes. Así se denomina radiactividad a la propiedad que poseen ciertos elementos químicos de emitir materia, energía o ambas cosas.

Ernest Rutherford encontró que la radiación que emitían las sustancias radiactivas, estaba formada por tres componentes que denominó: alfa, beta y gamma.

- **α (alfa)**: Estaba constituida por partículas positivas. Hoy en día se sabe que se trata de núcleos de átomos de He. Rutherford utilizó estas partículas α en su experimento, procedentes de la desintegración radiactiva del Polonio.
- **β (Beta)**: Se trata de partículas cargadas negativamente y con propiedades similares a los rayos catódicos. Son los electrones.
- **γ (Gamma)**: Esta componente es una energía similar a la luz pero de longitud de onda más pequeña y muy energética. Son los rayos gamma.

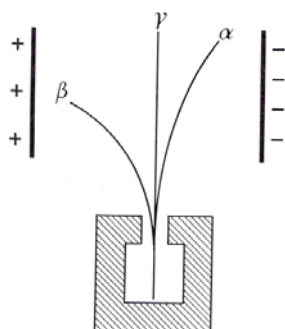


Figura 4.5.- Esquema de radiaciones generadas por un material radiactivo.

3. Modelo atómico de Rutherford

A principios del siglo XX ya se sabía que el átomo estaba constituido por dos partículas: el electrón (e^-) y el protón (p^+). En 1906 Rutherford llevó a cabo un experimento para comprobar la veracidad del modelo de Thomson. El experimento de Rutherford, también llamado "experimento de la lámina de oro", fue realizado por Hans Geiger y

Ernest Marsden, bajo la dirección de Ernest Rutherford en los Laboratorios de Física de la Universidad de Manchester. Los resultados obtenidos y el posterior análisis tuvieron como consecuencia la rectificación del modelo atómico de Thomson y la propuesta de un modelo nuclear para el átomo.

El experimento consistió en bombardear una lámina de oro muy delgada con un haz de partículas alfa, colocando una placa de ZnS por el lado opuesto para registrar los impactos de las partículas alfa. La distribución angular de las partículas se determinaba contando el número de destellos en la pantalla de ZnS (Figura 4.6). Según el modelo de Thomson (modelo conocido como pudding de pasas), al tener el átomo la carga positiva uniformemente repartida por todo el volumen del átomo y ser de densidad muy baja, sólo debería ejercer débiles fuerzas eléctricas de repulsión sobre las partículas alfa y por lo tanto deberían pasar todas sin sufrir modificaciones significativas de su trayectoria, sin embargo, Rutherford se encontró con un hecho sorprendente:

- La mayoría de las partículas atravesaban la lámina de oro sin desviarse.
- Unas pocas se desviaban ligeramente de su trayectoria y
- Aproximadamente una de cada 10000 rebotaba y cambiaba de trayectoria desviándose más de 90° con respecto a su trayectoria inicial.

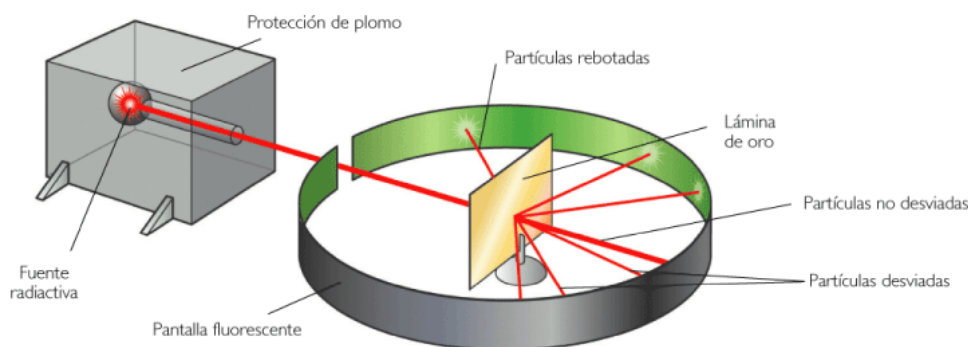
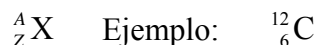


Figura 4.6.- Esquema representativo del experimento de Rutherford. (imagen tomada del enlace http://www.kalipedia.com/tecnologia/tema/modelos-atomicos.html?x1=20070924klpcnafyq_46.Kes). (Nota: Una simulación del experimento de Rutherford, puede encontrarse en la página del departamento de Física Aplicada de la Universidad de Córdoba. <http://azorero.blogspot.com/2007/03/experimento-de-rutherford-animacin-en.html>)

Los resultados de este experimento sugirieron un modelo del átomo en el cuál existe un denso centro puntual que acumulaba toda la carga positiva del átomo rodeado de un gran volumen de espacio casi totalmente vacío. Rutherford denominó **núcleo** atómico a la región central cargada positivamente.

Rutherford postuló un modelo atómico del átomo que consideraba un núcleo cargado positivamente y en el que se concentraba casi toda la masa del átomo y una corteza de electrones situados a distancias grandes del núcleo. Asimismo, Rutherford también observó que en algunos casos la masa del núcleo era superior a la suma de las masas de los protones, por lo que deberían de existir otras partículas de masa apreciable y similar a la del protón, pero sin carga. Finalmente, en 1932, Chadwick demostró la existencia de los **neutrones** en el interior del átomo, unas partículas sin carga y de una masa ligeramente mayor que la de los protones.

Por tanto el núcleo de un elemento puede estar constituido por protones y neutrones. Se llama número atómico y se representa con la letra Z al número de protones presentes en el núcleo de un determinado elemento. El número másico, A , representa el número de protones y neutrones contenidos en un determinado isótopo de un elemento. La notación empleada para designar a un isótopo es la siguiente:



Por tanto, el modelo atómico de Rutherford consideraba el átomo formado por:

- Un núcleo con casi toda la masa (y cargado positivamente) y,
- Una corteza con electrones a distancias relativamente grandes del núcleo y girando a su alrededor en trayectorias circulares. Rutherford explica el modelo propuesto considerando que la fuerza de atracción núcleo-electrón se ve compensada por la fuerza centrípeta según la siguiente expresión:

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Zee}{r^2} = F_c = \frac{mv^2}{r} \quad (4.11)$$

¿Por qué no es estable el átomo de Rutherford?

Un electrón en movimiento es una carga en movimiento que debería generar una radiación electromagnética. Esto supondría una pérdida de energía como consecuencia de la emisión de radiación, reduciéndose progresivamente el radio de giro del átomo hasta que al final, se produciría el colapso con el núcleo atómico. ($F_e > F_c$). Otra incompatibilidad era que el modelo propuesto no permitía justificar el origen de los espectros atómicos.

4. Modelo nuclear moderno del átomo

En los siguientes apartados se mostrará de manera breve el desarrollo de la mecánica cuántica y el modelo nuclear moderno del átomo. En primer lugar se describirá cómo los experimentos llevaron a los conceptos modernos respecto a la naturaleza de la materia y de la radiación. Posteriormente, se expondrán cómo experimentos adicionales condujeron a un perfeccionamiento profundo del modelo de Dalton del átomo como una esfera indivisible y clarificaron la estructura del modelo nuclear atómico de Rutherford.

Para investigar las estructuras internas de objetos tan pequeños como los átomos, se los puede observar indirectamente a través de las propiedades de la radiación electromagnética que ellos emiten. Luego se propone un modelo de la estructura del átomo que explica dichas propiedades. El análisis de la radiación electromagnética emitida o absorbida por las sustancias es una rama de la química denominada espectroscopia. Veremos cómo utilizar la espectroscopia atómica – la espectroscopia aplicada a los átomos – para determinar sus estructuras.

La luz y las ondas electromagnéticas

Los filósofos y científicos han discutido durante milenios sobre la naturaleza de la luz. Isaac Newton pensaba que la luz estaba constituida por una corriente de partículas y que la manera de visualizar las cosas consistía en que la luz reflejada de los objetos chocaba con nuestra retina para generar su impresión. C. Huygens creía, por el contrario, que la luz era un tipo de movimiento ondulatorio. La discusión en torno a la naturaleza de la luz quedó resuelta aparentemente por los trabajos de J.C. Maxwell. Maxwell demostró que todas las propiedades de la luz que eran conocidas en su época podían explicarse por medio de ecuaciones que estaban basadas en la hipótesis de que la luz es una onda electromagnética.

Una onda electromagnética está constituida por campos eléctricos y magnéticos que oscilan en direcciones mutuamente perpendiculares y que viajan a través del espacio vacío siguiendo una dirección perpendicular a dichos campos a una velocidad de $3.00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 4.7). La luz visible es una forma de radiación electromagnética como lo son las ondas radio, las microondas y los rayos X. Todas estas formas de radiación transfieren energía desde una región del espacio a otra.

Las ecuaciones de Maxwell permitieron, entre otras cosas, calcular el valor de la velocidad de la luz coincidiendo exactamente con el valor medido experimentalmente, de ahí la validez que se le dio a dicha teoría.

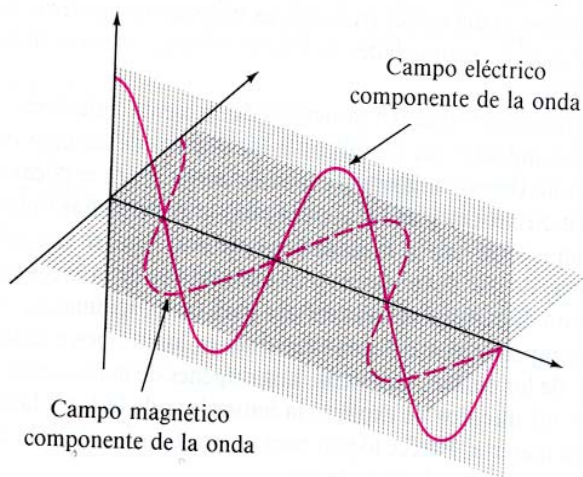


Figura 4.7.- Esquema de una radiación electromagnética

Una razón por la cual la radiación electromagnética es una buena herramienta para el estudio de los átomos es que un campo eléctrico ejerce efectos que se pueden medir sobre las partículas cargadas, como los electrones.

Todas las ondas se pueden describir en función de su velocidad, longitud de onda, frecuencia y amplitud (Figura 4.8).

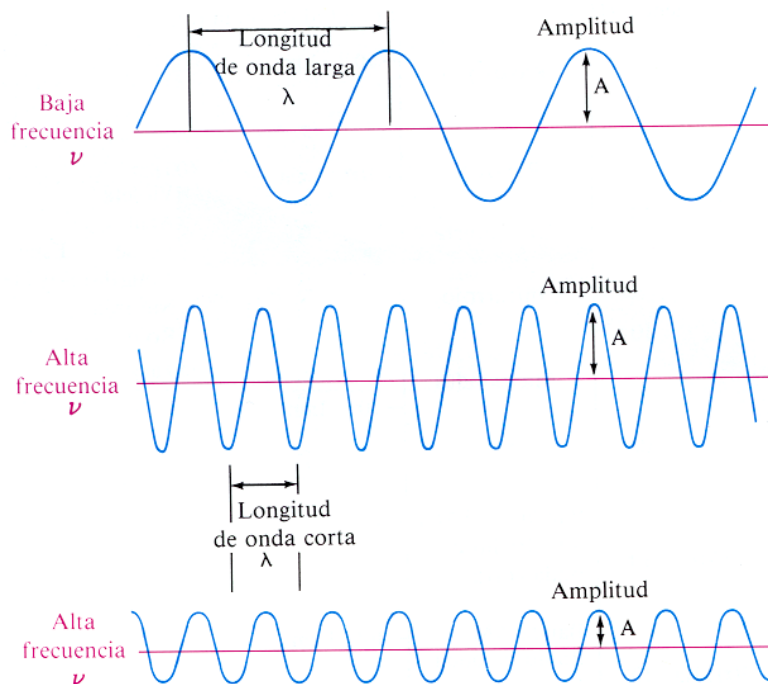


Figura 4.8.- Parámetros que describen las ondas.

La longitud de onda λ , es la distancia entre dos crestas o máximos sucesivos en la onda o, en general, entre dos puntos de ondas sucesivas para los que el desplazamiento (respecto al eje de desplazamiento de la onda) es el mismo. La frecuencia ν , es igual al número de máximos que pasan por un punto dado durante un segundo. Sus unidades son los Hertz (Hz) o los ciclos por segundo denotados por la inversa del segundo o s^{-1} ($1 \text{ Hz} \hat{=} 1 \text{ s}^{-1}$).

Si el número de ondas que pasan por un punto dado en un segundo es ν y la longitud de onda es λ , la distancia recorrida por la onda durante un segundo, es decir, su velocidad c vendrá dada por:

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (4.12)$$

Como vimos anteriormente, la luz y todos los demás tipos de radiación electromagnética tienen una velocidad constante en el vacío de $3.00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Es decir, $c = \lambda \cdot \nu = 3.00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

La amplitud, A , de una onda es igual a la altura de un máximo o la profundidad de un mínimo. El cuadrado de la amplitud determina la intensidad, luminosidad, o brillo, de la radiación. En concreto, la energía por unidad de volumen (densidad de energía) que transporta una onda es proporcional al cuadrado de la amplitud.

El espectro electromagnético

La gama completa de ondas electromagnéticas se denomina espectro electromagnético. La Figura 4.9 presenta el espectro electromagnético. Cuando se hace pasar luz blanca procedente del sol a través de un prisma de vidrio, como se muestra en la Figura 4.10, la

luz se descompone en una banda de colores que van de la luz roja, de longitud de onda larga, hasta la luz violeta de longitud de onda más corta. Esto ocurre simplemente por que el ángulo con el que se difracta una radiación electromagnética depende de su longitud de onda. Antes de entrar en el prisma, todas las radiaciones de diferentes longitudes de onda que componen la luz procedente del sol viajan siguiendo una misma dirección dando lugar, en conjunto, a lo que conocemos como luz blanca. Al pasar ese conjunto de radiaciones a través del prisma cada una se desvía un ángulo distinto de su dirección inicial de manera que podríamos ver cada uno de los colores por separado (Figura 4.10). El color de la luz depende de su longitud de onda y una luz ideal, formada por una sola radiación, es decir, de una sola longitud de onda, sería una luz monocromática.

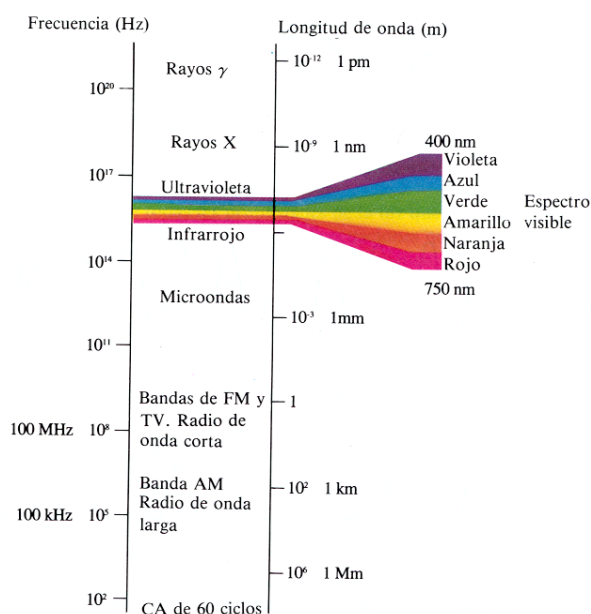


Figura 4.9.- Espectro electromagnético

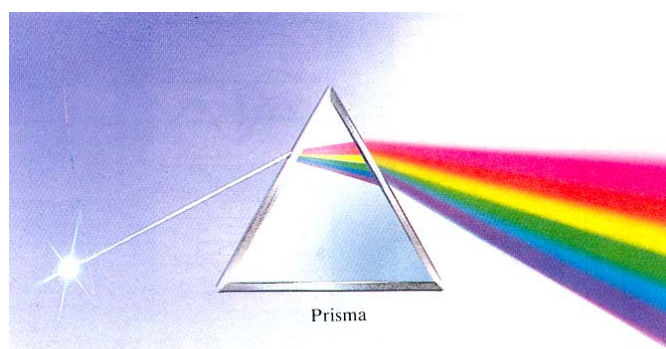


Figura 4.10.- Descomposición de la luz blanca en las radiaciones de los colores asociados al espectro visible.

Teoría Cuántica. Radiación del cuerpo negro. Hipótesis de Planck

Todos sabemos lo que sucede cuando se calienta un trozo de hierro en una fragua. El metal se va poniendo, primero rojo, luego toma un color rojo más brillante,

posteriormente naranja, amarillo y finalmente llega a ser blanco. La luz que proporcionan las bombillas de filamento de wolframio tiene la misma explicación. Todos los sólidos calientes emiten radiación cuya intensidad y color dependen de la temperatura.

Para el estudio de la radiación se elige un cuerpo que sea capaz de absorber y emitir radiaciones de cualquier color o longitud de onda. Un cuerpo así recibe el nombre de cuerpo negro. Pero, en realidad, el cuerpo negro como tal no existe (es algo ideal). No obstante, nos podemos aproximar bastante a él con la superficie de un orificio realizado en una de las paredes perfectamente opaca y poco reflectante de un horno. Cuando el horno se calienta, la cavidad emite una radiación correspondiente a la del cuerpo negro ideal. Contiene toda una gama continua de longitudes de onda. Es posible estudiar objetos en el laboratorio con comportamiento muy cercano al del cuerpo negro. Para ello se estudia la radiación proveniente de un agujero pequeño en una cámara aislada. La cámara absorbe muy poca energía del exterior ya que ésta solo puede incidir por el reducido agujero. Sin embargo, la cavidad irradia energía como un cuerpo negro. La luz emitida depende de la temperatura del interior de la cavidad produciendo el espectro de emisión de un cuerpo negro. El sistema funciona de la siguiente manera:

La luz que entra por la pequeña abertura, golpea la pared más alejada, donde parte de ella es absorbida y otra reflejada en un ángulo aleatorio. La luz continúa siendo reflejada, y en cada reflexión una parte de la luz es absorbida por las paredes de la cavidad. Después de muchas reflexiones en esencia, toda la energía incidente ha sido absorbida, pero en realidad el cuerpo negro absorbe toda la luz.

Para estudiar la emisión procedente del cuerpo negro lo que se hace es registrar, a temperatura constante, la intensidad de luz emitida por el cuerpo negro a cada longitud de onda; es decir, obtener lo que se denomina espectro de emisión a temperatura constante. En la Figura 4.11 se muestra un ejemplo del resultado que se puede obtener a diferentes temperaturas. Se puede observar que para todas las temperaturas la intensidad presenta un valor máximo a una longitud de onda determinada.

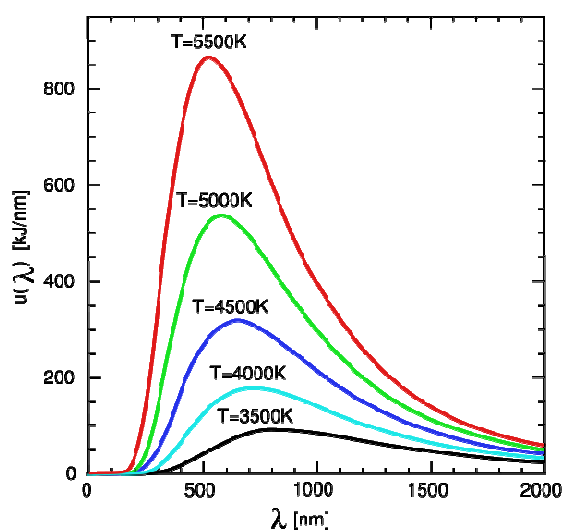


Figura 4.11.- Intensidad de radiación del cuerpo negro en función de la longitud de onda para varias temperaturas.

El físico Max Planck estudió las formas de las curvas representadas en la Figura 4.11 y no pudo justificarlas a partir de las teorías clásicas de la física entonces conocidas, de acuerdo con las cuales el cuerpo negro debería radiar por igual en toda la gama de longitudes de onda y, a medida que su temperatura se hiciese más elevada, la radiación debería ser uniformemente más intensa. Por el contrario, la experiencia indicaba que la

longitud de onda (o la frecuencia) dominante de la radiación depende de la temperatura del cuerpo que la emite.

Para explicar la radiación del cuerpo negro, Planck, en 1900 enunció la hipótesis de que la energía emitida por un átomo u otra partícula radiante (las que componen el cuerpo negro) no puede tener un valor cualquiera, sino que debe ser múltiplo entero de un valor concreto llamado cuanto de energía. Este cuanto de energía tiene por valor:

$$E = h \cdot \nu \quad (4.15)$$

Donde E es la energía del cuanto, ν es la frecuencia de la radiación y h es una constante, llamada constante de Planck cuyo valor es 6.624×10^{-34} J·s.

Lo que propuso Planck fue que el intercambio de energía entre materia y radiación sólo ocurre en cuantos o paquetes de energía. Planck centró su atención sobre los átomos calientes del cuerpo negro que oscilan rápidamente. Su idea central fue que un átomo que oscila a una frecuencia ν puede intercambiar energía con sus alrededores sólo en paquetes de magnitud $E = h \cdot \nu$. Por tanto, si el átomo oscilante libera energía E a su entorno, se detectará una radiación de frecuencia $\nu = E/h$.

La hipótesis de Planck implica que la radiación de frecuencia ν puede ser generada sólo si un oscilador de tal frecuencia ha adquirido la energía mínima necesaria para iniciar la oscilación. A bajas temperaturas no hay suficiente energía disponible para inducir las oscilaciones de muy altas frecuencias, y de esta manera el objeto no genera radiación de dichas frecuencias. En contraposición, la Física clásica suponía que un oscilador podría oscilar con cualquier energía y por lo tanto, incluso a bajas temperaturas, los osciladores de alta frecuencia podrían contribuir a la radiación emitida. Así mismo, la hipótesis tuvo éxito desde un punto de vista cuantitativo pues pudo derivar las leyes de Stefan-Boltzmann y de Wien. También consiguió calcular la variación de intensidad en función de la longitud de onda y obtuvo una curva que coincidió casi exactamente con la curva experimental.

La hipótesis de Planck fue revolucionaria en el sentido de que por primera vez se puso en duda la continuidad de los cambios de energía electromagnética. Esta hipótesis no quedó restringida sólo a la experiencia del cuerpo negro, sino que fue incorporada rápidamente a la teoría de la luz para explicar los nuevos fenómenos observados en los primeros años del siglo XX. A estos fenómenos nos referiremos seguidamente.

Efecto Fotoeléctrico. El fotón

El físico H.R. Hertz descubrió en el año 1878 que cuando un metal recibe una radiación electromagnética, puede emitir electrones. Se sabe que un electrón no puede escapar espontáneamente de un átomo (o de la materia), pero sí puede eliminarse cuando se le comunica suficiente energía como para vencer las fuerzas de tipo eléctrico que sobre él crea el sistema al que pertenece. Hertz observó (1887) que la descarga entre dos electrodos era mayor cuando éstos eran iluminados por la luz de otra descarga. Este hecho indica que en tales condiciones se produce una emisión de electrones superior a la que tenía lugar sin dicha iluminación.

Estas y otras experiencias más realizadas para comprobar tal fenómeno pusieron de manifiesto que: “se produce emisión de electrones cuando incide luz (o, en general,

radiación electromagnética) sobre la superficie de ciertos metales”, a este efecto se le denomina efecto fotoeléctrico.

Sea una ampolla transparente a la radiación ultravioleta-visible en la que se realiza vacío y que contiene un cátodo metálico, C, conectado al borne negativo de una batería, y frente a él, un ánodo, A, conectado al borne positivo de dicha batería, conforme se indica en la Figura 4.12. Un dispositivo como el descrito se denomina célula fotoeléctrica. Si se dispone de dicha célula fotoeléctrica, se puede intercalar en serie con la batería un amperímetro, que medirá el paso de corriente. La experiencia consiste en comprobar que cuando sobre el cátodo incide luz (a través de una ventana transparente a dicha radiación, por ejemplo cuarzo) se produce paso de corriente. Para ello, se puede tapar la ventana con un paño negro y a continuación destapar para que penetre la luz. En general, los metales emiten electrones al ser iluminados con luz ultravioleta. Si este es el caso, la ventana de la célula fotoeléctrica deberá ser de cuarzo que no absorbe dicha radiación.

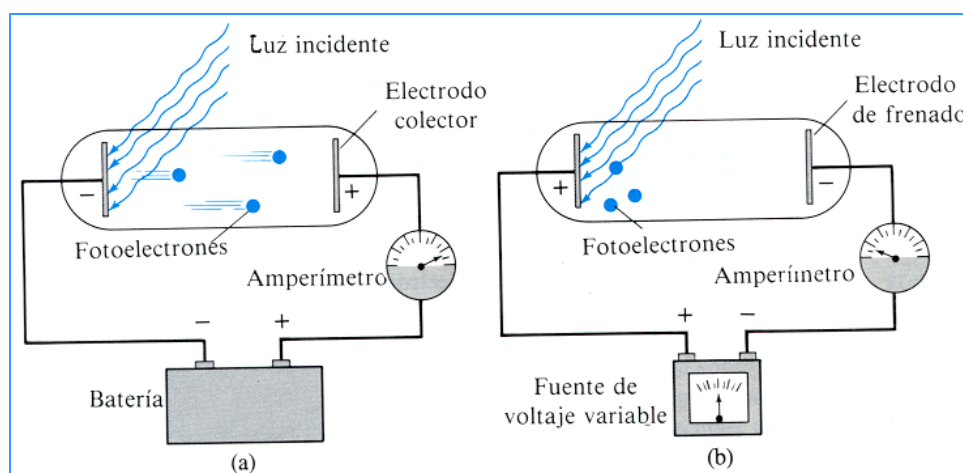


Figura 4.12.- Esquema del experimento realizado con una célula fotoeléctrica.

Con un dispositivo como el anteriormente descrito (Figura 4.12), se puede medir la velocidad máxima con la que salen los electrones al ser iluminada la superficie del metal. Para ello, se cambia la polaridad de los electrodos, de modo que la placa a la que llamábamos cátodo queda a menor potencial que la placa a la que llamábamos ánodo. Aún de esta forma pueden continuar pasando los electrones a través del circuito (y el amperímetro señalará paso de corriente), pero la velocidad de los electrones será menor ya que están frenados por un campo eléctrico que se opone a su movimiento (son atraídos por la placa de donde salen y repelidos por la otra). Si se aumenta poco a poco la diferencia de potencial entre ambas placas, manteniendo la polaridad indicada, se observa que a partir de cierto valor de la misma los electrones no pasan de C a A (cesa el paso de corriente). A este potencial se le suele denominar potencial fotovoltaico o potencial de detención, V_0 .

Cuando esto ocurre, se puede decir que la energía cinética de los electrones que salen de C queda compensada por el trabajo eléctrico realizado sobre tales electrones, para hacerlos volver a C, por el campo eléctrico existente entre los electrodos, de potencial V_0 , en valor absoluto.

Esto equivale, en expresión matemática a:

$$\frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = e \cdot V_0 \quad (4.16)$$

donde m y e son la masa y la carga de los electrones respectivamente.

Como m y e son conocidos, la determinación experimental de V_0 permite conocer la velocidad de los electrones más rápidos (se suele llamar velocidad máxima o velocidad de emisión) con la que los electrones saldrían al iluminar C y que llegarían a A cuando no estuvieran sometidos a ningún campo eléctrico.

Estudiando cuidadosamente los resultados de experiencias como la descrita, en trabajos debidos especialmente a Millikan sobre emisión fotoeléctrica de metales alcalinos, en 1916 quedan establecidas las siguientes leyes, conocidas como leyes del efecto fotoeléctrico:

- El efecto fotoeléctrico es instantáneo
- La intensidad de la corriente es proporcional a la intensidad de luz incidente
- Sobre la velocidad de emisión, v (o sobre la energía de los electrones emitidos no influye la intensidad de la luz incidente)
- La velocidad de emisión, v (o la energía de los electrones emitidos) depende de la frecuencia de la radiación.
- Por debajo de una frecuencia mínima, ν_0 , denominada frecuencia umbral y que depende de la naturaleza del metal, no se presenta el efecto fotoeléctrico.

Una explicación satisfactoria de este efecto la proporcionó Einstein (1905) ampliando la teoría de Planck. Einstein propuso que la luz debía estar formada por partículas discretas de luz cuya energía vendría dada por " $E = h\nu$ " las cuales cuando inciden en la placa metálica ceden su energía a un electrón. Estas partículas de luz, posteriormente recibieron el nombre de fotones. Una parte de esta energía era empleada en superar la fuerza atractiva entre el electrón y el metal. Este trabajo recibe el nombre de trabajo de extracción.

El trabajo de extracción es una característica de cada cuerpo. Sea $h \cdot \nu_0$ su valor, donde ν_0 tiene el significado de frecuencia mínima que tendría que tener una radiación para expulsar electrones con velocidad cero (o infinitamente pequeña). Según esto, si la frecuencia, ν , de la radiación incidente es menor que ν_0 , no se desprenderá ningún electrón. En cambio, si $\nu > \nu_0$, se expulsará un electrón con una energía cinética igual a

$$E_c = h \cdot \nu - h \cdot \nu_0 \quad (4.18)$$

Donde E_c es la energía cinética del fotoelectrón que puede expresarse en función de la masa, m , del electrón y de su velocidad, v , en la forma:

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad (4.19)$$

En consecuencia, existe una frecuencia, ν_0 , por debajo de la cual no tiene lugar el efecto fotoeléctrico. El resto de energía se emplea, en forma de energía cinética, en imprimir

un movimiento al electrón desprendido. $h\nu = E_0 + (1/2) \cdot m \cdot v^2$; donde E_0 es la energía mínima necesaria para arrancar el electrón y se relaciona con la frecuencia mínima por la ecuación $E_0 = h \cdot \nu_0$

Según la teoría electromagnética clásica, iniciada por Maxwell en 1865, se puede admitir que un campo electromagnético tiene capacidad para hacer vibrar electrones incluso para comunicarles la energía necesaria con el fin de arrancarlos de la red del metal y lanzarlos con una cierta velocidad. Según esto, el electrón saldría lanzado con tanta más velocidad (o con tanta más energía) cuanto mayor fuera la intensidad de la iluminación, ya que el campo electromagnético sería de mayor amplitud. Sin embargo, los resultados experimentales indican que la velocidad del electrón expulsado no varía con la iluminación, sino con la frecuencia (o la longitud de onda) de la radiación. Es el número de electrones (fotoelectrones) el que sí es proporcional a la intensidad de la iluminación.

En realidad se encontró que al representar los valores de energía cinética de los fotoelectrones emitidos frente a la frecuencia de la radiación utilizada, se podían ajustar a una línea recta cuya pendiente tenía precisamente el valor de h , la constante de Planck y cuya ordenada en el origen era $-h \cdot \nu_0$, siendo ν_0 precisamente la frecuencia umbral de la radiación a partir de la cual el metal en cuestión empieza a emitir fotoelectrones. Por tanto dicha frecuencia umbral era diferente según la naturaleza del metal.

Es decir los datos de E_c vs. ν se ajustaban a la línea recta representada por la ecuación:

$$E_c = -h \cdot \nu_0 + h \cdot \nu \quad (4.17)$$

Según la teoría electromagnética clásica, también debería ocurrir que al iluminar muy débilmente un átomo, éste debería acumular energía durante horas y cuando tuviera energía suficiente se desprendería un electrón y, sin embargo, el efecto fotoeléctrico es instantáneo.

Estos datos hacen pensar que la energía electromagnética (de la radiación) no está distribuida uniformemente en toda la onda electromagnética, sino concentrada en pequeñas “partículas”, como había previsto Einstein en 1905 basándose en la teoría cuántica de Planck. Einstein asigna a cada una de tales partículas, llamadas **fotones**, una energía E , proporcional a la frecuencia de las ondas, $E = h \cdot \nu$, donde h es la constante de Planck. Toda la energía de la radiación se transporta entonces en forma de fotones y, en consecuencia, los electrones no pueden absorber energía más que absorbiendo fotones uno a uno. Admitiendo estas premisas, las leyes del efecto fotoeléctrico se pueden explicar sin más que tener en cuenta el principio de conservación de la energía.

El trabajo de extracción es una característica de cada cuerpo. Sea $h \cdot \nu_0$ su valor, donde ν_0 tiene el significado de frecuencia mínima que tendría que tener una radiación para expulsar electrones con velocidad cero (o infinitamente pequeña). Según esto, si la frecuencia, ν , de la radiación incidente es menor que ν_0 , no se desprenderá ningún electrón. En cambio, si $\nu > \nu_0$, se expulsará un electrón con una energía cinética igual a

$$E_c = h \cdot \nu - h \cdot \nu_0 \quad (4.18)$$

Donde E_c es la energía cinética del fotoelectrón que puede expresarse en función de la masa, m , del electrón y de su velocidad, v , en la forma:

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad (4.19)$$

En consecuencia, existe una frecuencia, ν_0 , por debajo de la cual no tiene lugar el efecto fotoeléctrico.

La ecuación (4.18) está de acuerdo con los resultados experimentales encontrados para diversos metales y en los que ν_0 toma diferentes valores, según el metal. Es más, los resultados obtenidos en las experiencias de Millikan con metales alcalinos han servido para calcular la constante, h , de Planck a partir de la ecuación (4.18), encontrándose valores concordantes con los obtenidos a partir de los resultados obtenidos mediante los estudios sobre la radiación del cuerpo negro.

El efecto fotoeléctrico no se observa sólo al iluminar con radiaciones visibles o ultravioletas, como se ha indicado, sino que también se produce con rayos X y con rayos γ que son de frecuencias más elevadas y, por tanto, de mayor energía. Cuando uno de estos fotones se absorbe, el electrón liberado lo hace a gran velocidad, como si fuera lanzado por una diferencia de potencial de miles o millones de voltios. También se ha observado el fenómeno inverso; cuando un electrón lanzado con mucha energía golpea una superficie metálica, y es absorbido por ella, puede provocar la emisión de radiación electromagnética (por ejemplo rayos X). La frecuencia de estos rayos multiplicada por h , la constante de Planck, es la energía de los fotones emitidos y ocurre que nunca sobrepasa la de cada uno de los electrones incidentes. Esto se explica bien si la energía de un fotón es la que cede un solo electrón.

Dualidad onda corpúsculo

En 1924, Louis de Broglie tomando algunas de las ecuaciones usadas anteriormente por Einstein para describir los fotones de la luz enunció lo que se conoce como la Hipótesis de De Broglie que establece que toda partícula en movimiento lleva asociada una onda de longitud de onda λ , que viene dada por la expresión:

$$E = m \cdot v^2 = h \cdot \nu = h \cdot v / \lambda \quad (4.20)$$

$$m \cdot v = h / \lambda = p \quad (4.21)$$

$$\lambda = h / p \quad (p, \text{cantidad de movimiento}) \quad (4.22)$$

La confirmación experimental a la hipótesis de De Broglie sucedió por primera vez cuando en 1927, se observó la difracción de un haz de electrones.

Espectros de emisión y de absorción atómica

Una fuente de energía radiante puede emitir a una sola longitud de onda, como ocurre por ejemplo en la luz de un láser. En ese caso decimos que se trata de radiación monocromática, pues esta formada por luz de una única longitud de onda. Sin embargo

la mayoría de las fuentes de radiación comunes producen una radiación que contiene varias longitudes de onda distintas. Cuando la radiación de las fuentes es separada en sus componentes de distinta longitud de onda, obtenemos un **espectro continuo**. El espectro así producido consiste en una gama continua de colores que contiene luz de todas las longitudes de onda. El ejemplo más conocido es el arco iris que se produce cuando gotas de lluvia dispersan la luz solar.

Sin embargo, no todas las fuentes de radiación producen un espectro continuo. Por ejemplo, si introducimos un gas a presión reducida en un tubo y aplicamos un voltaje elevado (Figura 4.13 y 4.14 superior), los gases emiten luz de diferentes colores (Figura 4.14 superior). Las líneas coloridas están separadas por regiones negras, que corresponden a longitudes de onda ausentes en la luz. Un espectro que sólo contiene radiación de longitudes de onda específicas se denomina **espectro de líneas**.

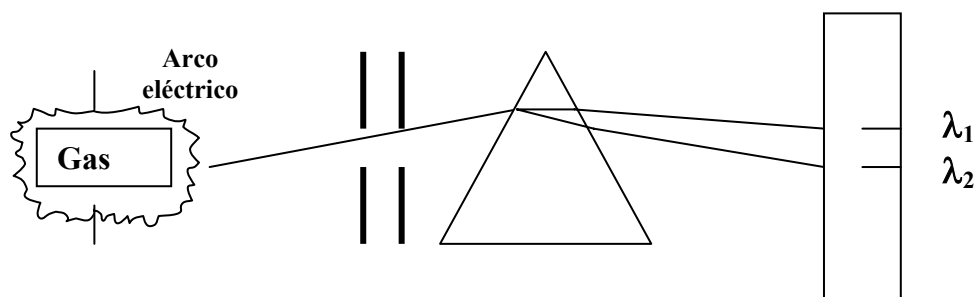
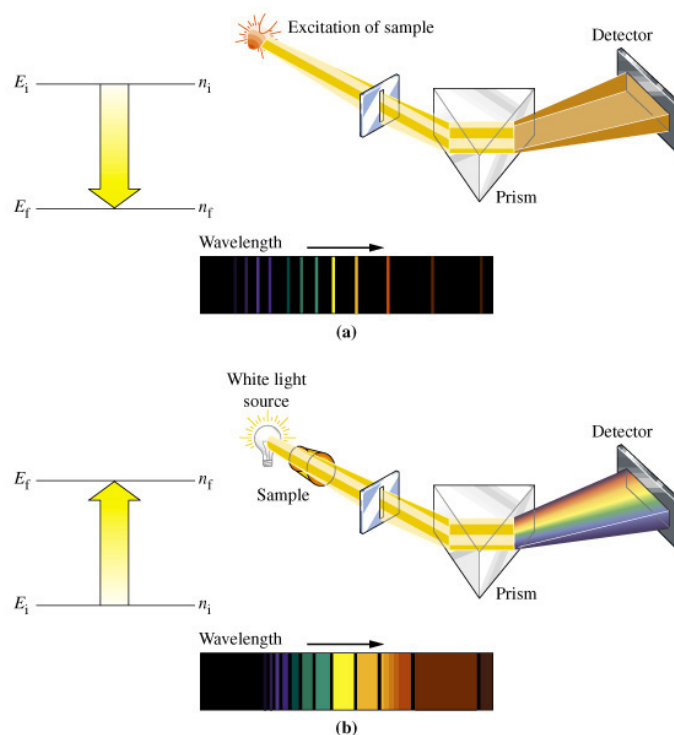


Figura 4.13.- Generación de un espectro de emisión atómica.



4.14.- Ejemplos de obtención de espectros de emisión y de absorción atómica.

Se comprueba experimentalmente que los átomos son capaces de emitir radiación electromagnética o absorberla al ser estimulados mediante calentamiento o radiación, respectivamente, pero solo en algunas frecuencias. Estas frecuencias de emisión o absorción determinan una serie de líneas que recogidas en un diagrama reciben el nombre de espectro de emisión o de absorción del átomo correspondiente. Se trata en todos los casos de espectros discontinuos.

Es preciso señalar que cada elemento químico excitado emite siempre unas rayas de frecuencia característica que, por tanto, sirven para identificarlo. Esta propiedad se manifiesta de la misma manera ya sea con el elemento puro o combinado con otros, por lo que se trata de una técnica de análisis básica en la identificación atómica.

4.6.1. Espectro del átomo de hidrógeno

Cuando los científicos detectaron por primera vez el espectro de líneas del hidrógeno a mediados del siglo XIX, quedaron sorprendidos por su sencillez. En 1885, Johann Balmer observó que las frecuencias de las líneas del hidrógeno que aparecían en la zona visible del espectro (Figura 4.15) se ajustaban a una fórmula muy sencilla (Ec. 4.23). Seguidamente, otros espectroscopistas encontraron líneas adicionales en las regiones del ultravioleta y del infrarrojo que también se ajustaban a una fórmula empírica general que venía dada por la ec. 4.24.

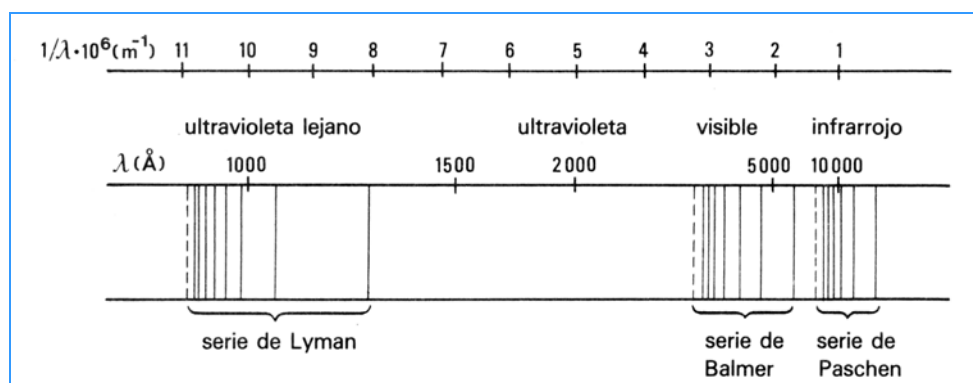


Figura 4.15.- Espectro atómico del hidrógeno.

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (4.23)$$

donde $n = 3, 4, 5, \dots$

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (4.24)$$

donde R , constante de Rydberg = $1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

Serie de Balmer $\Rightarrow n_1=2$ y $n_2 \geq 3$

Serie de Lyman $\Rightarrow n_1=1$ y $n_2 \geq 2$

Serie de Paschen $\Rightarrow n_1=3$ y $n_2 \geq 4$

Serie de Brackett: $\Rightarrow n_1=4$ y $n_2 \geq 5$

5. Modelo atómico de Bohr

El modelo atómico de Bohr fue la primera aplicación de la hipótesis cuántica a la estructura atómica que tuvo cierto éxito. El primer éxito de la teoría de Bohr fue la explicación de la emisión de luz o espectro del átomo de hidrógeno. Bohr desarrolló un modelo del átomo de hidrógeno que le permitió explicar por qué las frecuencias emitidas obedecían una ley tan simple como la propuesta empíricamente por los espectroscopistas (ec. 4.24). Sus razonamientos implicaban los siguientes postulados:

1. El electrón gira en órbitas estables circulares alrededor del núcleo
2. Sólo son estables las órbitas en las que el momento angular está cuantizado.

$$L = I \cdot \omega = n h / 2\pi \quad (4.25)$$

Demostración:

Se supone que el electrón lleva una onda asociada de longitud de onda λ , por tanto solo pueden ser estables las órbitas seguidas por el electrón que cumplan que el perímetro de la órbita sea igual a un número entero de veces el valor de la longitud de onda del electrón, es decir:

$$2 \cdot \pi \cdot r = n \cdot \lambda \quad (4.26)$$

pero según la hipótesis de De Broglie, $\lambda = h/p$, por tanto introduciendo la ecuación 4.22 en la 4.26 y reordenando tendremos

$$p r = n \frac{h}{2 \cdot \pi} = m v r \quad (4.27)$$

Como el momento de inercia I es igual al producto de la masa del electrón por el radio de la trayectoria seguida por el al cuadrado:

$$I = m \cdot r^2 \quad (4.28)$$

Y como la frecuencia angular del electrón no es otra cosa que el cociente entre la velocidad lineal del electrón dividida por el radio de su trayectoria

$$\omega = v/r \quad (4.29)$$

la ecuación 4.25 se convertiría en la 4.27 que coincide con el postulado de Bohr.

3. Al pasar de una órbita a otra el electrón absorbe o emite energía en forma de radiación electromagnética, $\Delta E = h \cdot \nu$

Por otro lado, el electrón se mantendría girando en órbitas circulares en torno al núcleo en virtud del equilibrio de fuerzas existente entre la fuerza de atracción electromagnética entre el núcleo y el electrón de cargas opuestas y la fuerza centrífuga.

$$F_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Zee}{r^2} = F_c = \frac{mv^2}{r} \quad (4.30)$$

despejando la velocidad del electrón de la ecuación 4.27

$$v = \frac{n \cdot h}{2 \cdot \pi \cdot m \cdot r} \quad (4.31)$$

que sustituido en 4.30 y despejando r

$$r = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m Z e^2} n^2 \quad (4.32)$$

expresión que se puede simplificar a

$$r = a \cdot n^2 \quad (4.33)$$

La energía total del electrón se puede expresar como la suma entre la energía cinética y la energía potencial, es decir:

$$E = E_c + E_p \quad (4.34)$$

O lo que es lo mismo

$$E = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.35)$$

que sustituyendo los valores de v y r dados por las ecuaciones 4.31 y 4.32 respectivamente quedaría en la forma

$$E = -\frac{mZ^2 e^4}{8\pi\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -b \frac{1}{n^2} \quad (4.36)$$

donde **n** es el **número cuántico principal**

En una transición de un nivel electrónico (1) a otro (2) la diferencia de energía vendrá dada por:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = b \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (4.37)$$

Como $\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{b}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (4.38)$$

6. Teoría de Sommerfeld

Arnold Sommerfeld supuso que las órbitas del electrón podían ser elípticas. Para definir la órbita del electrón harán falta ahora dos parámetros, que vendrán relacionados con el semieje mayor de la elipse, a , y el semieje menor, b . El impulso angular del electrón en la órbita estará cuantizado igual que en la órbita circular. La forma y el tamaño de la elipse estarán definidos ahora por dos números cuánticos: el número acimutal, k , y el número cuántico radial, r . Se puede demostrar que la excentricidad de la elipse viene dada por la relación:

$$\frac{a}{b} = \frac{r+k}{k} \quad (4.39)$$

la suma $r + k$ equivale al número cuántico principal, n , de la teoría de Bohr. Entonces:

$$\frac{a}{b} = \frac{n}{k} \quad (4.40)$$

El número cuántico k no puede tener cualquier valor. Si fuese igual a cero, el semieje b sería nulo, por lo que en vez de una elipse se tendría un segmento y el electrón, en su movimiento, tendría que atravesar el núcleo. Por ello, el mínimo valor de k será 1. En el caso opuesto, cuando $a = b$, la elipse se habrá transformado en una circunferencia y, por tanto, el máximo valor de k será igual a n . Por ello, k puede variar desde 1 hasta n . Es más frecuente emplear el número cuántico l que se define como $l = k - 1$ y que puede tener los valores $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$.

Para cada valor de n hay n órbitas cuyas energías, en principio, deberían ser iguales. Pero en una órbita elíptica, el electrón cambia de velocidad, lo que, de acuerdo con la teoría de la relatividad de Einstein, supone un cambio de masa que hace que la trayectoria no se cierre sobre sí misma, originándose un complicado movimiento. La magnitud de esta desviación depende de la excentricidad de la elipse, lo que motiva que en el espectro se observen unas líneas muy próximas para cada valor de n que representan estados de energía próximos (subniveles de energía).

Tenemos pues que: “por cada nivel de energía, definido por un valor del número cuántico principal n , existen n subniveles de energía que corresponden a cada uno de los valores del número cuántico l ”.

7. Efecto Zeeman

Cuando se obtiene el espectro del hidrógeno en presencia de un campo magnético, se observa un desdoblamiento de las rayas. El fenómeno recibe el nombre de efecto Zeeman y su explicación es la siguiente.

Cuando un electrón gira en una órbita, equivale a una corriente eléctrica que crea un campo magnético. El efecto es semejante al campo creado por una espira por la que circula una corriente. Habrá una interacción entre el momento magnético de la espira (Figura 4.16) y el campo magnético aplicado. La energía de interacción estará cuantizada, como siempre, y se apreciarán las correspondientes rayas del espectro. La interacción dependerá de la orientación de la órbita en el espacio, orientación que estará también cuantizada. Un número cuántico magnético, m , dará la orientación de la órbita en el espacio. Los valores que puede tomar m son:

$$m = -l, (-l+1), (-l+2), \dots, 0, 1, 2, \dots, l-1, l$$

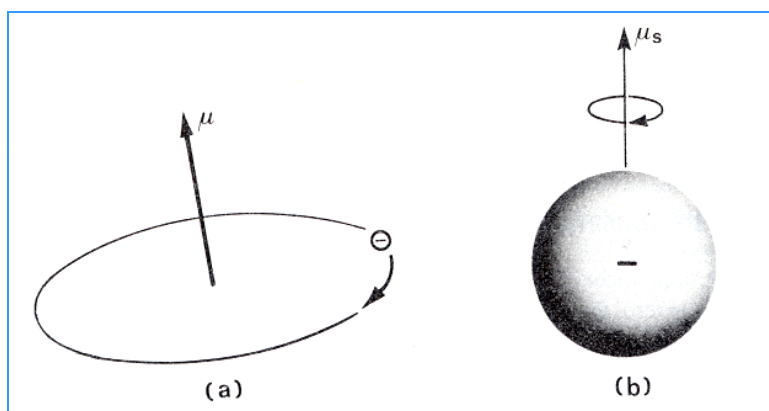


Figura 4.16.- Representación esquemática del efecto Zeeman y del espín electrónico.

8. El espín

Los espectros atómicos no se podían explicar satisfactoriamente con las ideas hasta aquí expuestas. Se tuvo que admitir que el electrón debía girar sobre sí mismo, lo que equivale a decir que creará también un campo magnético. Éste puede tener el mismo sentido que el campo magnético orbital o sentido contrario, por lo que los efectos de ambos campos unas veces se sumarán y otras, se restarán. Para dar una descripción completa del electrón, falta introducir un nuevo número cuántico que se llama número cuántico de espín, que se representa por m_s y que, lógicamente, sólo puede tener dos valores $+1/2$ y $-1/2$ (Figura 4.16).

9. Limitaciones de la teoría de Bohr. La mecánica cuántica

El éxito más importante de las teorías de Bohr y Sommerfeld consistió en la aceptable explicación que daban del espectro de hidrógeno. Sin embargo, no podía explicar los espectros de los átomos más pesados. No se pudo, siquiera, explicar el espectro del helio. Por otra parte, los números cuánticos eran unas veces enteros y otras semienteros. La teoría de Bohr no explicaba, por ejemplo, el carácter dirigido de los enlaces entre los átomos. Resultaba además, contradictorio que mezclasen principios de la mecánica clásica con otros como la teoría cuántica de Planck.

9.1. La mecánica cuántica

Para resolver los problemas que presentaba la teoría atómica, los físicos W. Heisenberg y E. Schrödinger crearon en 1925, de forma independiente, una nueva doctrina que fue posteriormente ampliada y organizada por los físicos M. Born, P. Dirac y Jordan y que se conoce con el nombre de Mecánica cuántica.

La mecánica cuántica puede estudiar la estructura atómica desde dos puntos de vista diferentes: uno puramente teórico y matemático, que constituye la mecánica de matrices de Heisenberg y otro con mayor aspecto físico que es la mecánica ondulatoria de Schrödinger, que es el que vamos a considerar a qué.

Sus principios fundamentales son:

- i) **La hipótesis de Planck.** “La energía de emisión o de absorción no es continua sino en forma de cuantos (quanta) de energía, siendo la energía de un cuanto (quantum), $E = h \cdot \nu$.
- ii) **El principio de correspondencia de Bohr (1923).** “Las expresiones de la mecánica cuántica deben conducir en el límite de ciertas magnitudes (masa, por ejemplo) a los resultados ya probados de la mecánica clásica.
- iii) **Hipótesis de Louis de Broglie (1924).** “Todas las partículas elementales pueden considerarse como corpúsculos o como ondas con una longitud de onda asociada”.
- iv) **Principio de Incertidumbre de Heisenberg (1927).** Para poder establecer las leyes, en general, hay que medir y toda medida lleva asociada un error. Podríamos pensar que perfeccionando los instrumentos de medida sería factible reducir indefinidamente el error hasta que, alguna vez, fuese posible eliminarlo. Pero esto no llegará, no ya por la imperfección de los instrumentos de medida o de nuestros sentidos, sino porque para medir una magnitud de algún modo estaremos actuando sobre el sistema, alterándolo.

En los sistemas macroscópicos se puede despreciar la perturbación de la magnitud que se mide en comparación con el valor de su medida, pero tal perturbación tiene gran importancia cuando operamos en la escala atómica. Si quisiéramos ver o fotografiar a un electrón y ello fuera posible, al menos un fotón debería chocar contra él y llegar luego a nuestros ojos o a la placa fotográfica. El choque del fotón contra el electrón habría desplazado a éste y ya no podríamos saber dónde se encuentra.

Heisenberg postuló en 1927 que los errores que se cometen al determinar la posición de una partícula (expresada por x) y su momento lineal, $m \cdot v$, están relacionados por la expresión

$$\Delta(m \cdot v) \cdot \Delta x \geq \frac{1}{2} \cdot \hbar \quad (4.41)$$

El postulado está plenamente confirmado por la experiencia y viene a decir que si se conoce con gran precisión la posición de una partícula, es imposible conocer su momento lineal y, por otra parte, si conocemos el momento lineal con precisión, es imposible saber dónde está la partícula.

9.2. *Mecánica ondulatoria*

Así como en los problemas de mecánica clásica se describe un sistema en todas sus magnitudes, aquí se renuncia a la descripción detallada de los sistemas y se describen “en conjunto” mediante una función, ψ , que nos dará una información suficiente y que dependerá de las coordenadas del sistema (electrón que gira) y del tiempo:

$$\psi = \psi(x, y, z, t) \quad (4.42)$$

A esta función se la llama función de estado y también función de onda, función de Schrödinger, etc. En el modelo atómico de Bohr las “órbitas planetarias” daban cuenta de la posición del electrón; en la mecánica cuántica la información se consigue mediante la función de estado ψ a la que, por analogía con las órbitas de Bohr, se le llama orbital atómico (OA).

De acuerdo con la matemática estadística el producto $\psi \cdot \psi = \psi^2$ se llama función de distribución de probabilidad y representa la probabilidad de encontrar al electrón en una determinada zona del espacio alrededor del núcleo. Como se ve, con la nueva formulación se renuncia a las posiciones exactas y se habla de probabilidad de encontrar al electrón en una zona determinada.

Esto no es una renuncia caprichosa, sino que se basa en las dificultades intrínsecas de medida del problema atómico expresadas cuantitativamente por el principio de indeterminación de Heisenberg.

Con frecuencia se denomina a ψ^2 distribución de carga asociada al electrón o electrones que giran y también nube de carga del electrón ya que, al girar el electrón, la frecuencia mayor o menor de su presencia a diversas distancias del núcleo viene dada por ψ^2 . En los puntos donde ψ^2 sea grande diremos que hay gran densidad de carga o que se puede encontrar al electrón con más probabilidad en esa zona; o también que el OA al cuadrado presenta una gran densidad de carga al representarlo en un sistema de ejes cartesianos. Por tanto el electrón que es una partícula discreta en el modelo de Bohr, llega a ser con esta teoría una nube de carga o de probabilidad de encontrarlo en una región determinada.

Los orbitales atómicos ψ expresan una función que tiene utilidad matemática, mientras que los modelos de probabilidad ψ^2 tienen significado físico pues representan la nube de carga del electrón. Los orbitales atómicos o funciones de estado ψ pueden ser positivas o negativas en su expresión matemática, pero los valores de probabilidad son siempre positivos ya que ψ^2 siempre es positivo y además no tendría sentido probabilidades negativas.

El valor nulo significaría la no existencia del electrón y el valor uno representaría la certeza de encontrar al electrón en cualquier punto del espacio integrado.

En lugar de las variables dinámicas de la mecánica clásica, en la mecánica cuántica se habla de observables, como la velocidad, la energía, etc. a los que se hace corresponder un operador que actuando sobre la función Ψ da los posibles valores del observable.

Para un electrón, el observable más importante es su energía a la que corresponde el operador hamiltoniano que operando sobre la función de estado o de ondas del electrón nos da los posibles valores de su energía.

Todo esto se consigue al resolver la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\cdot\Psi = E\cdot\Psi \quad (4.43)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano y E la energía total de la partícula (en este caso el electrón). Para una partícula sin energía potencial, $\hat{H} = \hat{E}_c$, donde \hat{E}_c es el operador energía cinética:

$$\hat{E}_c = -\frac{\hbar^2}{8\cdot\pi^2\cdot m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \quad (4.44)$$

y por tanto

$$\hat{H}\cdot\Psi = -\frac{\hbar^2}{8\cdot\pi^2\cdot m} \cdot \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\cdot\Psi \quad (4.45)$$

ecuación en la que Ψ y E representan todos los valores posibles de energía, E_i , y las funciones de onda Ψ_i .

La mayoría de las partículas tendrían una energía potencial debida a la atracción coulombica o a una fuerza como la proporcionada por un resorte. Sin embargo, la ecuación de Schrödinger deja a la energía potencial como V en su forma más general. Para una partícula que exista en tres dimensiones (x, y, z) con $\hat{H} = \hat{E}_c + \hat{V}$ donde \hat{V} es el operador energía potencial, la ecuación de ondas quedaría en la forma

$$-\frac{\hbar^2}{8\cdot\pi^2\cdot m} \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} \right) + V\cdot\Psi = E\cdot\Psi \quad (4.46)$$

Al resolver esta ecuación se obtienen simultáneamente los orbitales atómicos y los correspondientes valores de energía del electrón.

Cuando varios orbitales atómicos tienen valores iguales de energía se dice que son degenerados o que constituyen un sistema degenerado pues presenta estados diferentes del mismo electrón con la misma energía en todos.

Al resolver la ecuación de Schrödinger surgen directamente como parámetros los números cuánticos, n, l, m y m_s que reciben los nombres ya indicados de principal, acimutal, magnético y de espín. La solución de la ecuación de Schrödinger y los datos

espectroscópicos permiten conocer los valores que pueden tener los números cuánticos. Éstos coinciden con los que se vieron al estudiar la teoría de Bohr, es decir:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots, n \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots, n-1 \\ m &= -l, -l+1, -l+2, \dots, 0, 1, 2, \dots, l-2, l-1, l \\ m_s &= -1/2, 1/2 \end{aligned}$$

9.3. Orbitales atómicos

Cada conjunto de valores de n , l y m corresponde a una función de onda concreta Ψ_i que es a lo que llamamos previamente orbital atómico. Por ejemplo, a los valores $n=3$, $l=0$ y $m=0$ corresponde un orbital atómico determinado. En cada uno de ellos un electrón se puede encontrar en dos situaciones distintas según este girando en un sentido u otro y que se diferencian mediante el valor del número cuántico m_s .

Es costumbre designar los orbitales por un número que corresponde al valor de n y una letra que indica el valor de l . Los orbitales con números cuánticos acimutales $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ se llaman s, p, d, f, g, \dots respectivamente. Delante de la letra se coloca el valor del número cuántico principal n . Por ejemplo, el orbital atómico $2p$ se refiere a un orbital para el cual $n=2$ y $l=1$.

En la Tabla 4.1 se indican los valores posibles de los números cuánticos para los cuatro primeros valores de n , así como los nombres que reciben los correspondientes orbitales atómicos en función de los números cuánticos n y l .

Tabla 4.1.- valores posibles de los números cuánticos para los cuatro primeros valores de n , así como los nombres que reciben los correspondientes orbitales atómicos en función de los números cuánticos n y l .

n	l	Orbital	m	Cantidad de orbitales
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	1
2	1	2p	-1, 0, +1	3
3	0	3s	0	1
3	1	3p	-1, 0, +1	3
3	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	5
4	0	4s	0	1
4	1	4p	-1, 0, +1	3
4	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	5
4	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7

9.4. Ecuación de onda y probabilidad de encontrar al electrón

La solución de la ecuación de ondas Ψ permite conocer cuál es la probabilidad de encontrar a un electrón en el espacio que rodea al núcleo y que sería Ψ^2 . Dada la dificultad que supondría representar y comprender una distribución espacial de dicha probabilidad lo que se suele hacer es desdoblar el problema. Por un lado se estudia cómo varía la probabilidad de encontrar al electrón en función de la distancia al núcleo para una dirección cualquiera mediante lo que se denomina la función de distribución radial, $P(r) = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \Psi(r)$. Específicamente, la probabilidad de que el electrón se encuentre en cualquier sitio en una fina capa de radio r y espesor δr está dada por $P(r) \cdot \delta r$ (Figura 4.17). Por otra parte, se estudia cómo varía dicha probabilidad en función de la orientación en el espacio.

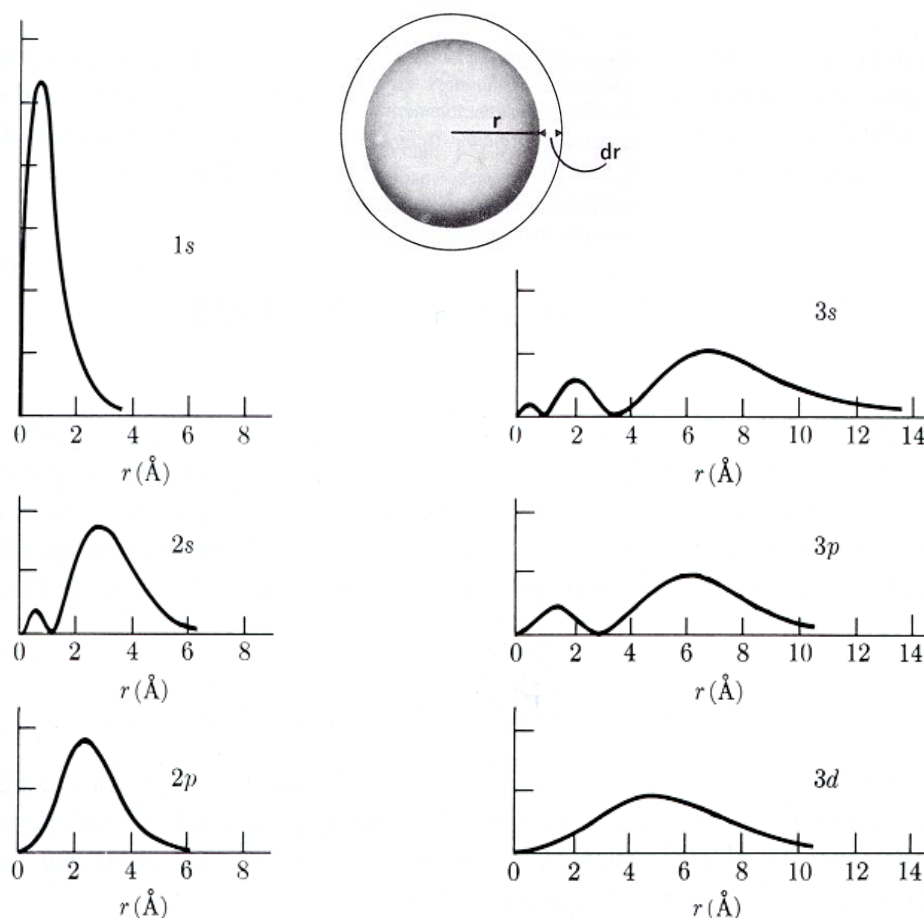


Figura 4.17.- Probabilidad de que el electrón se encuentre en cualquier sitio en una fina capa de radio r y espesor δr en función del tipo de orbital.

Cuando se representa la probabilidad de que un electrón perteneciente a un orbital 1s se encuentre dentro de una capa esférica de espesor δr en función de la distancia al núcleo, r , (Figura 4.17) se observa que hay un máximo para un valor de r que coincide con el radio deducido por Bohr, r_0 .

Pero existe una diferencia notable entre este hecho y la teoría de Bohr pues, mientras en ésta el electrón tenía zonas prohibidas y órbitas permitidas, la mecánica cuántica prevé que el electrón puede estar a cualquier distancia del núcleo pero la probabilidad es máxima para cierto valor de esta distancia y pequeña o prácticamente nula para otros valores.

Se sabe que la probabilidad de encontrar el electrón en un orbital s es independiente de la dirección que se considere, es decir, los orbitales s tienen simetría esférica (Figura 4.18). La gráfica correspondiente a los orbitales 2s muestra en la función de distribución radial dos máximos y un mínimo entre ellos, para los 3s hay tres máximos, etc. (Figura 4.17).

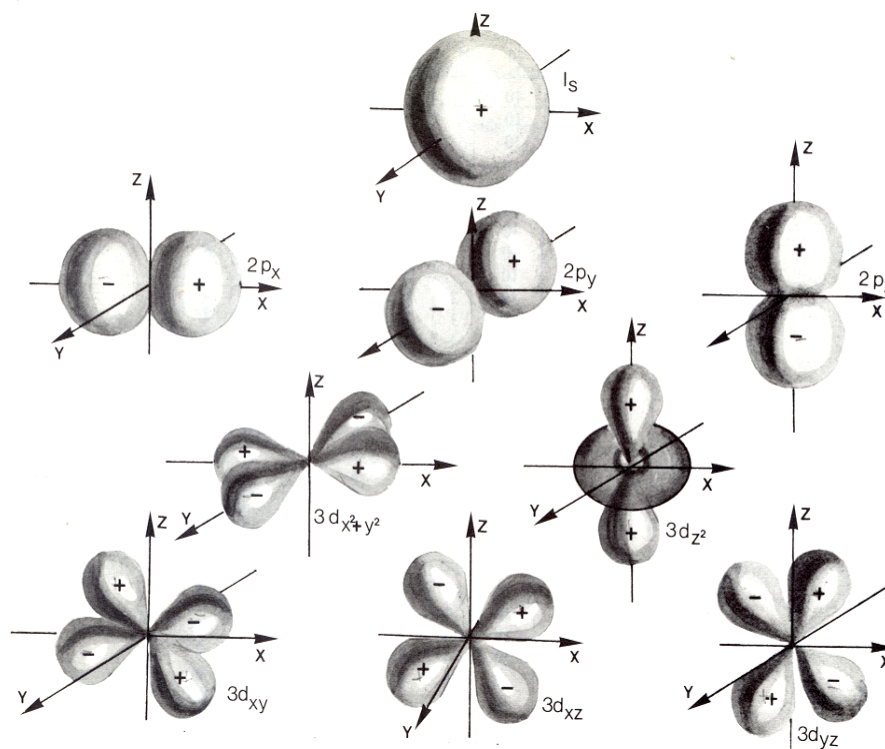


Figura 4.18.- Distribución de probabilidad de encontrar el electrón en función de la distancia al núcleo y en función de la orientación.

En el caso de los orbitales p hay algunas diferencias. La probabilidad de encontrar el electrón en función de la distancia al núcleo y a lo largo de un radio determinado muestra también un máximo para los orbitales 2p, dos máximos para los 3p, tres máximos para los 4p, etc. como puede verse en la Figura 4.17. Cuando se toma un valor determinado del radio, se comprueba que la probabilidad de encontrar al electrón es función de la orientación en el espacio, no existe en ellos simetría esférica alrededor del núcleo (Figura 4.18). Los tres orbitales p que corresponden a un determinado número atómico principal, se suelen representar por p_x, p_y y p_z. Por ejemplo, para el orbital p_x existe una gran probabilidad relativa de encontrar al electrón a lo largo del eje x y dicha probabilidad decrece al apartarse de esta dirección, llegando a acumularse en el plano yz (Figura 4.18).

Situaciones semejantes encontramos al estudiar los orbitales p_y y p_z. Podemos decir que mientras los orbitales s tienen simetría esférica, los orbitales p poseen simetría axial (Figura 4.18). Los ejes de los tres orbitales p forman entre sí ángulos rectos.

Para un electrón con n=3, l puede ser 0, 1 ó 2. Entonces se puede tener un electrón 3s, 3p ó 5d. De acuerdo con el hecho de que cuando l=2, m puede tener cinco valores posibles, hay cinco orbitales d. Las formas aproximadas de estos orbitales se muestran en la Figura 4.18. La característica significativa es que dos de estos orbitales apuntan a lo largo de los ejes coordenados, mientras que los ejes de simetría de los otros tres están en los planos pero alineados entre esos ejes cartesianos. El nombre de los orbitales d, según aparece en la Figura 4.18, se deriva de las direcciones o planos en los que los orbitales tienen su densidad electrónica máxima.