

---

## Lección 1. ORÍGENES DE LA MECÁNICA CUÁNTICA.

Objetivos de la Lección.

Introducción. Capacidad calorífica de gases: Principio de equipartición de la energía. Radiación del cuerpo negro: Hipótesis de Planck. El efecto fotoeléctrico. Capacidad calorífica de sólidos. Experimento de Franck-Hertz. Modelos atómicos de Rutherford, Bohr y Sommerfeld. Crítica a las primeras teorías cuánticas

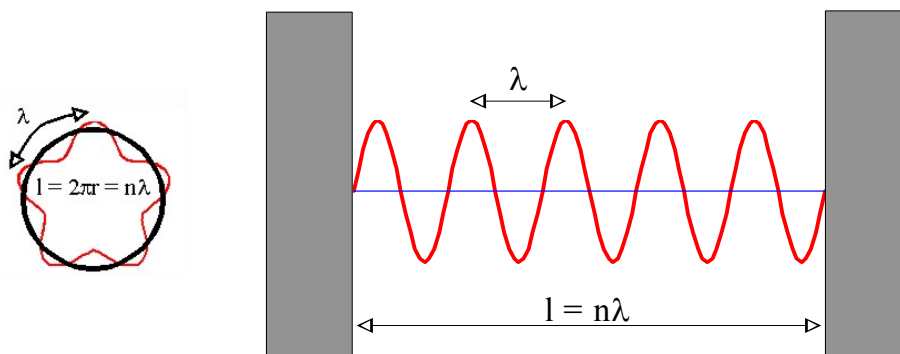
Cuestiones. Problemas

---

### OBJETIVOS DE LA LECCIÓN

Tres son los objetivos de esta lección: 1) Describir algunos experimentos que a principio del siglo XX eran inexplicables para la mecánica clásica, 2) Introducir los modelos atómicos primitivos, y 3) Justificar la necesidad de una nueva mecánica.

En esta lección se seguirá un método histórico-deductivo que nos permitirá ir enlazando conceptos ya adquiridos en cursos previos, con nuevos conceptos necesarios para abordar las siguientes lecciones.



## INTRODUCCIÓN

Para interpretar sus resultados experimentales la Química utiliza, sobre todo, dos teorías. La primera es la Termodinámica, que describe el mundo macroscópico y permite definir algunos conceptos imprescindibles, como el de equilibrio químico, o el de espontaneidad, o no, de las reacciones químicas. En cualquier caso la Termodinámica no necesita conocer la naturaleza de la sustancia que estudia ya que su ámbito es macroscópico.

La otra gran teoría que utiliza la Química, es la aplicación al mundo molecular de la Mecánica Cuántica, lo que suele denominarse como Química Cuántica. Esta teoría es una teoría microscópica, e introduce como hipótesis la existencia del átomo. De la Química Cuántica proceden conceptos como los de; orbital atómico, resonancia electrónica, orientación espacial de los orbitales, electronegatividad, etc. Sin embargo, lo más importante es que la Química Cuántica es la única teoría existente en la actualidad que permite explicar la formación de una molécula (enlace químico).

Existe una tercera teoría, la Termodinámica Estadística. Esta intenta relacionar el mundo macroscópico (Termodinámica) con el microscópico (Química Cuántica). Las primeras teorías atómicas cuantitativas, eran teorías clásicas, que se basaban en considerar que la materia (gases) estaba compuesta por pequeñas esferas (átomos) que solo poseían energía cinética. La primera de estas teorías, conocida como Teoría Cinética de Gases, fue desarrollada por Maxwell y Boltzmann. La idea de estos, que es la idea fundamental en la que se basa la Termodinámica Estadística, es que las propiedades del mundo macroscópico son el resultado de las propiedades microscópicas de los átomos (teoría reduccionista).

La aparición de la Mecánica Cuántica a principios del siglo XX, transformó radicalmente nuestra concepción de la Naturaleza. Uno de los principales problemas de esta ciencia es que la Mecánica Cuántica no es una ciencia a la que se tenga acceso directamente a través de nuestros sentidos, al contrario de lo que ocurre con la Termodinámica o la Mecánica Clásica. Todo conocimiento surge por el contacto con la experiencia, pero el mundo cuántico es algo que escapa a la observación cotidiana. Para observar los fenómenos cuánticos se necesita de una sofisticada tecnología, que solo estuvo disponible a partir de la segunda revolución industrial de finales del siglo XIX. El tema de esta lección, es precisamente relatar los hechos experimentales que obligaron a algunos científicos, a poner en duda la aplicabilidad de la Mecánica Clásica al mundo atómico.

## CAPACIDAD CALORÍFICA DE GASES: PRINCIPIO DE EQUIPARTICION DE LA ENERGIA:

Las moléculas son acumuladores de energía, de forma que para todas las sustancias:

$$C_v = \left( \partial U / \partial T \right)_v > 0 \quad (1.1)$$

es decir, las moléculas aumentan su energía interna,  $U$ , cuando externamente se aumenta su temperatura,  $T$ . Analicemos los valores de capacidad calorífica,  $C_v$  para el caso de gases ideales:

- Para gases monoatómicos,  $C_v = 3R/2 = 12.47 \text{ Jul/K mol}$  ( $R=8.313 \text{ Jul/K mol}$ ).
- Para gases formados por moléculas diatómicas o poliatómicas lineales,  $C_v$  es función de la temperatura, de forma que a temperaturas pequeñas (incluida en estas la temperatura ambiente),  $C_v = 5R/2$ , mientras que para altas temperaturas,  $C_v = (5/2 + z)R$ , donde  $z$  es un factor entero que representa el número de coordenadas o grados de libertad de vibración.
- Para gases formados por moléculas poliatómicas no lineales y baja temperatura,  $C_v = 3R$ , mientras que para alta temperatura,  $C_v = (3 + z)R$ .

En la Figura 1.1 se muestra una representación idealizada de la variación de  $C_v/R$  vs  $T$  para diferentes sistemas gaseosos.

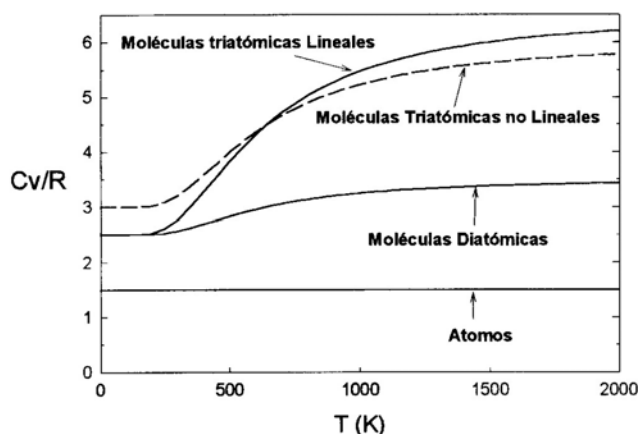


Figura 1.1

Supongamos una molécula de  $N$  átomos. Para describir completamente su movimiento se necesitan  $3N$  coordenadas, de estas, 3 son siempre de traslación. Si la molécula es lineal se necesitan  $r = 2$ , coordenadas de rotación (2 momentos de inercia), por lo que el número de coordenadas, o grados de libertad de vibración será:  $z = 3N - 5$ . Si la molécula es no lineal, el número de coordenadas de rotación será  $r = 3$  (3 momentos de inercias), por lo que, en este caso,  $z = 3N - 6$ .

Si analizamos los anteriores valores de  $C_v$  de una forma general, podemos escribir que:

$$C_v = \left[ \frac{3+r}{2} \right] R \quad ; T \downarrow \quad C_v = \left[ \frac{3+r}{2} + z \right] R \quad ; T \uparrow \quad (\text{por mol}) \quad (1.2)$$

Donde  $r = 0$  y  $z = 0$  para átomos,  $r = 2$  y  $z = 3N - 5$  para moléculas lineales, y  $r = 3$  y  $z = 3N - 6$  para no lineales. Si integramos la ecuación (1.1) obtenemos que  $U = \int C_v dT = C_v T + \text{Cte}$ . Si tomamos  $\text{Cte} = 0$  como valor de referencia, tendremos que:

$$U = \left[ \frac{3+r}{2} \right] RT \quad ; T \downarrow \quad U = \left[ \frac{3+r}{2} + z \right] RT \quad ; T \uparrow \quad (\text{por mol}) \quad (1.3)$$

Por lo tanto, la cantidad de energía almacenada por las moléculas depende de la temperatura, de la geometría de la molécula, y del número de átomos que posee. Nótese que para átomos  $r = 0$  y  $z = 0$ , de forma que la energía interna es  $3RT/2$ .

Las moléculas, como cualquier otro cuerpo, pueden almacenar energías cinética, de rotación o de vibración. Además, pueden almacenar energía electrónica y en el interior del núcleo existen otros tipos de energía (nuclear) que no analizaremos.

$$U = E_{\text{Cinética}} + E_{\text{Rotación}} + E_{\text{Vibración}} + E_{\text{Electrónica}} + E_{\text{Nuclear}} \quad (1.4)$$

A baja temperatura, incluida la temperatura ambiente, las moléculas solo almacenan energía cinética y de rotación, de forma que su energía nuclear, electrónica, y de vibración no depende de la temperatura, es decir son constantes. Además, si el gas es monoatómico,  $r = 0$ , por lo que este tipo de sustancia solo almacena energía cinética, siendo en este caso la energía interna  $3RT/2$ , por lo que en general:

$$U = E_{\text{Cinética}} + E_{\text{Rotación}} + \text{Cte} = \left( \frac{3}{2} RT \right)_{\text{Cinética}} + \left( \frac{r}{2} RT \right)_{\text{Rotación}} + \text{Cte} = \left( \frac{3+r}{2} \right) RT \quad ; T \downarrow \quad (1.5)$$

Donde Cte representa las energías nuclear, electrónica, y de vibración, la cual, como antes se indicó, podemos tomar como energía de referencia,  $\text{Cte} = 0$ . A alta temperatura, las moléculas también almacenan energía de vibración, por lo que:

$$U = E_{\text{Cin.}} + E_{\text{Rot.}} + E_{\text{Vib.}} + \text{Cte} = \left( \frac{3}{2} RT \right)_{\text{Cin.}} + \left( \frac{r}{2} RT \right)_{\text{Rot.}} + (zRT)_{\text{Vib.}} = \left( \frac{3+r}{2} + z \right) RT \quad ; T \uparrow \quad (1.6)$$

Donde ahora Cte representa las energías nuclear y electrónica que tomamos como referencia,  $\text{Cte} = 0$ . Dado que las moléculas tienen 3 grados de libertad de traslación,  $r$  de rotación, y  $z$  de vibración, el Principio de Equiparación de la Energía nos dice que: Las moléculas almacenen una cantidad de energía igual a  $RT/2$  (mol) por grado de libertad de traslación y rotación ( $3+r$ ). Además, a alta temperatura las moléculas almacenan  $RT$  (mol) por grado de libertad de vibración ( $z$ ). Estas magnitudes las podemos expresar por molécula dividiendo por el número de Avogadro ( $N_A$ )

$$\bar{U} = \frac{U}{N_A} = \left[ \frac{3+r}{2} \right] k_B T \quad T \downarrow \quad \bar{U} = \frac{U}{N_A} = \left[ \frac{3+r}{2} + z \right] k_B T \quad T \uparrow \quad (\text{por molécula}) \quad (1.7)$$

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Las magnitudes  $RT$  (mol) o  $k_B T$  (molécula), representan la cantidad de energía, como promedio, que almacenan las moléculas a una determinada temperatura.

El comportamiento descrito nos crea algunos interrogantes:

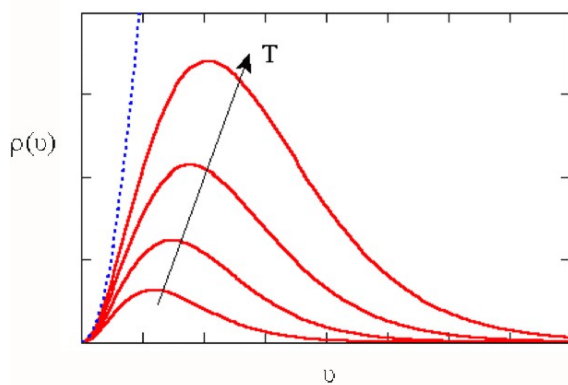
¿Por qué las moléculas de un gas no pierden su energía por rozamiento como los cuerpos clásicos, y no terminan depositándose sobre el suelo a consecuencia de la acción de la gravedad?.

¿Por qué, a temperatura ambiente, las moléculas en estado gaseoso no almacenan energía de vibración?.

Un cuerpo clásico en reposo tiene energía cero, sin embargo, a temperatura ambiente una molécula (gas) jamás tiene energía cero. Este fenómeno es la primera evidencia experimental de que la mecánica clásica no es aplicable al mundo molecular.

## RADIACIÓN DEL CUERPO NEGRO: HIPÓTESIS DE PLANCK.

Todos los cuerpos emiten y absorben radiación en función de su temperatura. Si un cuerpo está más caliente que el medio que le rodea, por ejemplo un acero al rojo, emitirá más radiación de la que absorbe, de forma que lentamente el cuerpo se enfría. La materia en estado condensado (líquidos y sólidos) emite un espectro de radiación que aproximadamente es continuo. Este espectro es función de la temperatura. Cuando el espectro de un sólido se descompone en sus diferentes frecuencias,  $\nu$ , a una temperatura constante, se observa que la densidad de energía,  $\rho(\nu)$  (se define más adelante), que emite el cuerpo, en función de la frecuencia, varía de acuerdo a las curvas que se muestran en la Figura 1.2.



**Figura 1.2**

A medida que la temperatura es más alta, los cuerpos emiten más radiación y de mayor frecuencia. Si la temperatura es muy alta, el cuerpo emite en el rojo. Dos propiedades importantes de estas curvas pueden utilizarse para medir la temperatura de un sólido, mediante un instrumento que se denomina pirómetro óptico:

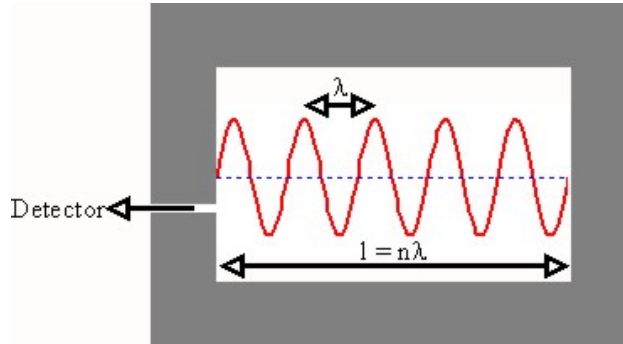
\* Ley de Stefan-Boltzmann: El poder de emisión de un cuerpo,  $M$ , definido como el área de cada curva de la Figura 1.2, es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura  $M = \sigma T^4$ , siendo  $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ , la constante de Stefan-Boltzmann.

\* Ley del desplazamiento de Wien, de acuerdo a esta, la posición del máximo de la curva por su temperatura es constante;  $\lambda_{\text{max}} T = 2.9 \text{ mmK}$ .

Las curvas de la Figura 1.2 eran conocidas a finales del siglo XIX, fue en las grandes industrias del acero de esa época donde se realizaron numerosos estudios empíricos con objeto de poder controlar de una forma precisa la temperatura de fundición. Sin embargo, los Físicos de la época se encontraron con grandes problemas a la hora de interpretar de una forma teórica las curvas de la anterior figura. Veamos brevemente en qué consistían dichos problemas.

Se denomina cuerpo negro a un sólido ideal que no refleja radiación. Como dicho sólido ideal no existe, y para evitar la reflexión, se mide la radiación que emite un cuerpo abriendo una cavidad en su interior, la cual se comunica con el exterior por un pequeño orificio (ver Figura 1.3). La magnitud

determinada es la densidad de energía,  $\rho(\nu)$ , definida como la energía que emite un cuerpo, en el rango de frecuencia comprendida entre  $\nu$  y  $\nu+d\nu$ , por unidad de volumen de la cavidad y de tiempo, a temperatura constante.



**Figura 1.3**

Para explicar la radiación del cuerpo negro, la teoría electromagnética clásica cuenta el número de ondas estacionarias ( $l = n\lambda$ , ver Figura 1.3) que existen en el interior de la cavidad, y que poseen frecuencia comprendida entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$ . Esto puede realizarse a partir de argumentos geométricos que no veremos (la Termodinámica Estadística también permite su cálculo). Este número de ondas,  $N(\nu)$ , es:

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (1.8)$$

Esta cantidad, multiplicada por la energía promedio de estas ondas,  $\bar{U}$ , y dividido por el volumen de la cavidad  $V$ , nos permite calcular la densidad de energía:

$$\rho(\nu)d\nu = \left[ \frac{\text{Energía (intervalo } d\nu)}{\text{Volumen} \cdot \text{tiempo}} \right]_T d\nu = \frac{N(\nu)\bar{U}}{V} d\nu = \frac{8\pi\bar{U}}{c^3} \nu^2 d\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (1.9)$$

Donde según el principio de equipartición de la energía  $\bar{U} = k_B T$  (vibración). En la ecuación (1.9),  $\rho(\nu)$  es función de  $\nu^2$  por lo que a medida que aumenta la frecuencia,  $\rho$  también aumenta. Sin embargo, la ecuación anterior solo se ajusta a los valores experimentales cuando la frecuencia es muy pequeña (ver Figura 1.2, línea de trazos azul), observándose una gran discrepancia cuando  $\nu$  tiende a infinito. A esta discrepancia, se le denominó la *catástrofe ultravioleta*.

Planck intentó resolver el problema, poniendo en duda, una por una, todas las suposiciones y teorías utilizadas para deducir la anterior relación. En cierto punto, Planck se cuestionó el principio de equipartición de la energía. El razonó que para  $\nu \rightarrow 0$ , debe cumplirse que  $\bar{U} \rightarrow k_B T$ , ya que la ecuación (1.9) predice correctamente los resultados experimentales (ver Figura 1.2). Sin embargo, para  $\nu \rightarrow \infty$ , parece como si  $\bar{U} \rightarrow 0$ , por lo que Planck pensó que la energía podría ser función de la frecuencia.

El principio de equipartición de la energía surge teóricamente de la teoría cinética de gases de Maxwell y Boltzmann, en esta se obtiene que la probabilidad,  $P(E)$ , de que una partícula u onda, en el seno de un gran colectivo, tenga una energía  $E$ , es:

$$P(E) = \frac{e^{-E/k_B T}}{k_B T} \propto N(E) \quad (1.10)$$

Donde utilizamos el símbolo  $E$  para indicar la energía de cada onda individual y reservamos el símbolo  $\bar{U}$ , para indicar la energía promedio. Es evidente que  $P(E)$  debe ser proporcional al número de ondas que poseen una determinada energía  $E$ , y que  $E \times P(E)$  debe ser proporcional a la energía que poseen dichas ondas. Por lo tanto, la energía promedio se puede calcular a partir de:

$$\bar{U} = \frac{E_{\text{Total}}}{N_{\text{Total ondas}}} = \frac{\int_0^{\infty} E \times P(E) dE}{\int_0^{\infty} P(E) dE} = \frac{\int_0^{\infty} E \frac{e^{-E/k_B T}}{k_B T} dE}{\int_0^{\infty} \frac{e^{-E/k_B T}}{k_B T} dE} = \frac{\int_0^{\infty} E \times e^{-E/k_B T} dE}{\int_0^{\infty} e^{-E/k_B T} dE} = k_B T \quad (1.11)$$

Donde el símbolo integral indica la suma extendida a todos los valores de energía. Es del cálculo indicado en la ecuación (1.11), de donde se obtiene que la energía promedio debe ser  $k_B T$  (principio de equipartición). Pero una suma puede sustituirse por una integral, solo si la variable a sumar, es decir la energía, es continua. La idea de Planck fue suponer que la energía no era una variable continua, sino discreta, la cual solo podía modificarse en múltiplos enteros de un cierto valor mínimo,  $\Delta E$ . Si  $\Delta E \ll k_B T$ , el cálculo de  $\bar{U}$  mediante la ecuación (1.11), puede considerarse correcto, ya que la energía debe ser prácticamente continua, sin embargo, si  $\Delta E$  es del orden de magnitud de  $k_B T$ , o si  $\Delta E \gg k_B T$ , el cálculo de  $\bar{U}$  no puede realizarse mediante el anterior método, en este caso, las integrales de la anterior expresión deberían sustituirse por sumatorios.

Planck probó con la relación más sencilla entre la energía y la frecuencia, una relación lineal  $\Delta E = h\nu$ , donde  $h$  es constante, o lo que es lo mismo,  $E = nh\nu$ , donde  $n$  es un número entero. Con esta relación y sustituyendo las integrales por sumatorios en la ecuación (1.11), el valor de energía promedio puede expresarse como:

$$\bar{U} = \frac{\sum_{E=0}^{\infty} E \times P(E)}{\sum_{E=0}^{\infty} P(E)} = \frac{\sum_{E=0}^{\infty} E \frac{e^{-E/k_B T}}{k_B T}}{\sum_{E=0}^{\infty} \frac{e^{-E/k_B T}}{k_B T}} = h\nu \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nh\nu/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/k_B T}} \quad (1.12)$$

Si llamamos  $y = \exp(-h\nu/k_B T)$ , nos queda que

$$\bar{U} = h\nu \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n y^n}{\sum_{n=0}^{\infty} y^n} \quad (1.13)$$



Como  $y \leq 1$ , para toda  $\nu$  y  $T$ , las series del numerador y denominador convergen, cumpliéndose que:

$$\sum_{n=0}^{\infty} ny^n = \frac{y}{(1-y)^2} \quad \sum_{n=0}^{\infty} y^n = \frac{1}{(1-y)} \quad (1.14)$$

Por lo tanto

$$\bar{U} = h\nu \frac{\sum_{n=0}^{\infty} ny^n}{\sum_{n=0}^{\infty} y^n} = h\nu \frac{y}{1-y} = \frac{h\nu}{y^{-1}-1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (1.15)$$

Nótese que en esta ecuación, si  $h\nu \ll k_B T$ , ( $h\nu/k_B T \rightarrow 0$ ), por lo que  $\exp(h\nu/k_B T) \approx 1 + h\nu/k_B T$ , y por lo tanto  $\bar{U} = k_B T$ , pero si  $h\nu \gg k_B T$  ( $h\nu/k_B T \rightarrow \infty$ ) por lo que  $\bar{U} = 0$ . Sustituyendo (1.15) en la ecuación (1.9), se obtiene

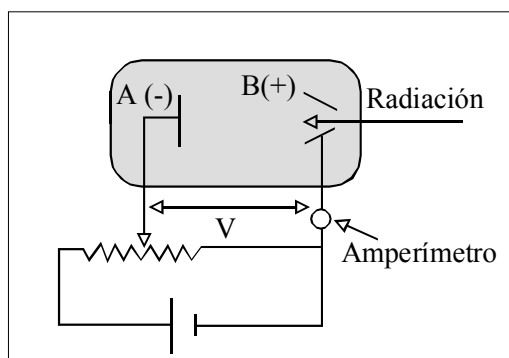
$$\rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi\bar{U}}{c^3} \nu^2 d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3 \left[ \exp\left[\frac{h\nu}{k_B T}\right] - 1 \right]} d\nu \quad (1.16)$$

Esta ecuación se conoce como ley de distribución de Planck y se ajusta con enorme precisión a las curvas de distribución de energía experimental de un cuerpo negro, además predice correctamente la ley de Stefan-Boltzmann y la ley del desplazamiento de Wien. Planck además, comparando las curvas experimentales con su ecuación, obtuvo un valor para la constante  $h$ , próximo a  $6.6 \times 10^{-34}$  J s.

Planck creyó que había obtenido una solución matemática, aunque sin sentido físico, del problema de la radiación del cuerpo negro. Planck publicó sus resultados en 1900 y no fue hasta 1905 cuando Einstein volvió a aplicar el postulado de Planck,  $E = nh\nu$ , para un problema sin ninguna relación, aparentemente, con el de la radiación del cuerpo negro.

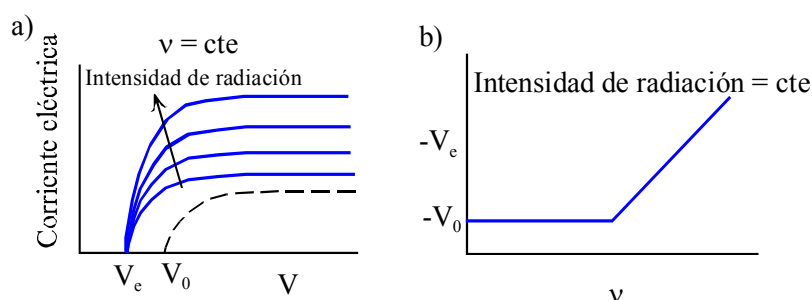
## EL EFECTO FOTOELÉCTRICO.

Cuando se aplica una diferencia de potencial,  $V$ , entre dos electrodos A y B situados en un recipiente donde previamente se ha hecho el vacío, se produce el salto de una chispa (arco voltaico) desde el electrodo cargado negativamente (A) al positivo B (ver Figura 1.4). La aparición del arco voltaico da lugar al paso de corriente eléctrica, medida en el amperímetro. Hertz observó, que la chispa saltaba con más facilidad (menor  $V$ ) al iluminar el electrodo con luz ultra violeta, que cuando el experimento se realizaba a oscuras.



**Figura 1.4**

En 1887 Thomson demostró que el arco voltaico estaba formado por unas partículas que denominó electrones. Lenard en 1902 realizó una gran cantidad de medidas experimentales de este fenómeno al que se le denominó efecto fotoeléctrico. Los resultados de Lenard pueden resumirse como sigue: En presencia de radiación, y a partir de una frecuencia umbral, la emisión de electrones tiene lugar a una diferencia de potencial  $V_e \ll V_0$ , donde  $V_0$ , es la diferencia de potencial necesaria para que salte la chispa en ausencia de radiación, y  $V_e$  en presencia. Si se aumenta la intensidad de la luz incidente (a frecuencia  $\nu = \text{cte}$ ), aumenta la intensidad de corriente eléctrica, aunque  $V_e$  no se modifica (ver Figura 1.5-a).



**Figura 1.5**

Si se modifica la frecuencia de la radiación incidente, la diferencia de potencial a partir del cual se produce corriente eléctrica  $V_e$ , disminuye linealmente con la frecuencia, a partir de cierta frecuencia umbral (ver Figura 1.5-b).

Einstein interpreto el efecto fotoeléctrico utilizando la ecuación de Planck. En ausencia de radiación, la energía cinética de los electrones que abandonan el metal es:

$$E_C = eV - eV_0 \quad (1.17)$$

donde  $e$  es la carga del electrón y  $V$  la diferencia de potencial aplicada. El término  $eV$  representa la energía aportada, mientras que  $eV_0$  es la energía gastada en arrancar los electrones del metal. En presencia de radiación, la ecuación anterior tiene un término adicional:

$$E_C = eV - eV_0 + E_{\text{rad}} \quad (1.18)$$

Donde  $E_{\text{rad}}$  es la energía que aporta la radiación electromagnética. En el momento que los electrones comienzan a saltar,  $E_C = 0$  y  $V = V_e$ . Además, Einstein supuso que  $E = h\nu$  (ecuación de Planck), por lo que:

$$0 = E_C = eV_e - eV_0 + h\nu \quad \Rightarrow \quad -V_e = \frac{h}{e}\nu - V_0 \quad (1.19)$$

La representación de  $-V_e$ , frente a  $\nu$  es una línea recta de pendiente  $h/e$  (Figura 1.5-b). Como la carga del electrón ya era conocida, Einstein determinó la constante  $h$ , obteniendo un valor muy cercano al que obtuvo Planck a partir del problema de la radiación del cuerpo negro. Los resultados de Einstein en cualquier caso no fueron muy concluyentes, ya que no disponía de datos experimentales muy precisos. En 1916 Mulliken repitió las experiencias, y calculo  $h$  con gran precisión (Einstein y Mulliken recibieron el premio Nobel por el efecto Fotoeléctrico).

A la magnitud  $eV_0$  se le denomina función trabajo, o energía de ionización del sólido metálico. Esta cantidad no coincide con la energía de ionización de un átomo aislado del mismo metal.

## CAPACIDAD CALORÍFICA DE SÓLIDOS

La capacidad calorífica de los sólidos varía con la temperatura, de forma que a baja temperatura  $C_V \propto T^3$ , mientras que a altas temperaturas,  $C_V = 3R$  (Ley de Dulong y Petit). En la figura 1.6 se ilustra esta variación. En esta figura  $\theta_D$  es una temperatura característica de cada sustancia llamada temperatura de Debye. Así, para el Au,  $\theta_D = 165$  K y para el diamante  $\theta_D = 1860$  K, esta temperatura está relacionada con la energía de unión entre los átomos del sólido.

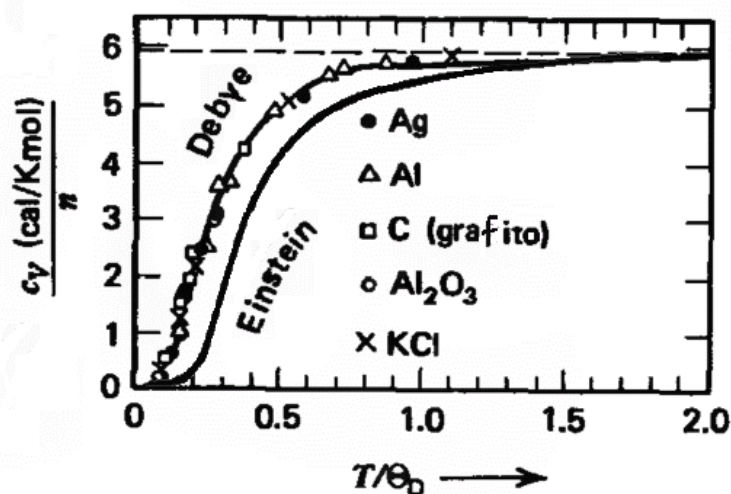


Figura 1.6

En preguntas anteriores hemos visto que los gases almacenan energía cinética y de rotación, pero estos movimientos están prohibidos en un sólido, luego, ¿de qué tipo es la energía que almacena un sólido?.

Einstein en 1907, abordó este problema y supuso, que el interior de un sólido podía ser imaginado como un gran colectivo de osciladores, de forma que cada uno de dichos osciladores representaba un enlace entre átomos. Los enlaces están constantemente vibrando alrededor de su posición de equilibrio, de forma que cada uno de ellos es equivalente a un oscilador de frecuencia  $\nu$ . Lo original de Einstein, fue suponer que los sólidos solo pueden almacenar energía de vibración (de los enlaces entre átomos), y que la energía de los osciladores asociados a dichos enlaces solo podía tomar valores discretos, los cuales venían dados por la ecuación de Planck ( $E = nh\nu$ ). Además, la vibración de un enlace en un sólido no puede ser independiente de la del resto de los enlaces, sino que están acompasadas. Estas vibraciones se transmiten por el interior del sólido como ondas, tal como las ondas que existen en la cavidad del cuerpo negro. Por lo tanto, la energía promedio de dichos osciladores-ondas debe ser la misma que la que obtuvo Planck para el problema del cuerpo negro, dada por la ecuación (1.15).

La frecuencia de oscilación de cada cuerpo es una característica mecánica de cada sólido, que se denomina frecuencia de corte  $\nu_0$ . Los enlaces de los sólidos solo pueden vibrar en múltiplos enteros de esta frecuencia ( $E = nh\nu_0$ ). La energía total por mol del sólido será:

$$E = 3N_A \bar{U} = \frac{3N_A h\nu_0}{e^{h\nu_0/k_B T} - 1} \quad (1.20)$$

El coeficiente 3, es el número de coordenadas o grados de libertad de vibración de la red tridimensional del sistema. Si llamamos temperatura de Debye a  $\theta_D = h\nu_0/k_B$  (tiene unidades de temperatura), el calor específico a volumen constante será:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3R e^{\theta_D/T}}{(e^{\theta_D/T} - 1)^2} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^2 \quad (1.21)$$

La ecuación anterior no es totalmente correcta, aunque si es bastante aproximada (ver en figura 1.6 la curva marcada con Einstein). Se necesita una estadística cuántica para resolver correctamente el problema y este tipo de estadísticas no se desarrollaron hasta 1930-40. En cualquier caso, la ecuación obtenida predice una variación muy semejante a la obtenida experimentalmente. Así, cuando  $T \gg \theta_D$ ,  $\exp(\theta_D/T) \approx 1$  y  $[\exp(\theta_D/T) - 1]^2 \approx [1 + \theta_D/T + \dots - 1]^2 \approx [\theta_D/T]^2$  por lo que  $C_V \approx 3R$  (ley de Dulong y Petit). Es posible también obtener que para  $T \rightarrow 0$ ,  $C_V \propto T^3$ .

Debye, siguiendo las ideas de Einstein sobre la existencia de osciladores en el interior del sólido, obtuvo más adelante una ecuación correcta. Dicha ecuación, que será deducida al final del curso cuando estudiemos Termodinámica Estadística es:

$$C_V = 9R \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (1.22)$$

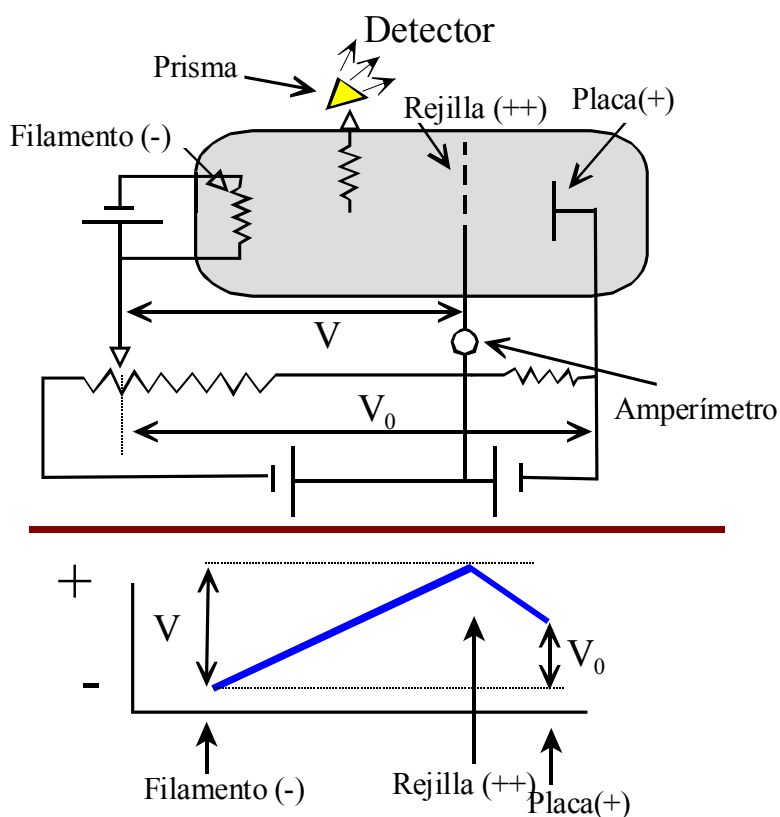
La cual se adapta bastante bien al comportamiento de los sólidos (ver en la figura 1.6 la curva marcada con Debye). Lo importante del razonamiento de Einstein fue que comenzaba a vislumbrarse que la ecuación  $E = h\nu$  era una ecuación general que parecía aplicarse tanto a la radiación como a la materia. Es decir, la energía de vibración de las moléculas también esta cuantizada, no solo la energía electrónica.

**EXPERIMENTO DE FRANCK-HERTZ.**

Solo existen dos formas en las que un átomo, o una molécula, pueden intercambiar energía con el resto del universo, una de ellas es mediante choques, la otra mediante absorción o emisión de radiación. En esta pregunta vamos a examinar un experimento donde intervienen ambos fenómenos.

Fue Balmer en 1885 el que observó por primera vez el espectro de emisión del hidrógeno (solo en la zona visible) (serie de Balmer). Estos espectros se realizaban en un dispositivo semejante al descrito para el efecto fotoeléctrico (Figura 1.4), con la salvedad de que en el interior del recipiente se introduce un gas a muy baja presión. En este caso, tras aplicar una diferencia de potencial adecuada, saltan los electrones y chocan con los átomos situados en el interior del recipiente. Estos átomos se excitan y tras unos instantes, emiten el exceso de energía que poseen en forma de radiación observándose el espectro de emisión. En dichos espectros se observaban emisiones discontinuas, es decir solo había emisión a determinadas frecuencias.

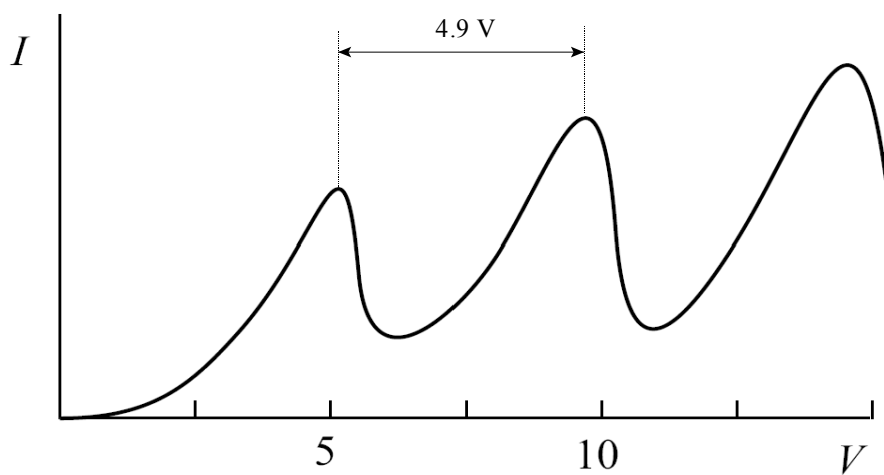
El experimento de Franck-Hertz (1914) tuvo gran trascendencia en la época. En dicho experimento se utilizó el dispositivo mostrado en la Figura 1.7. Cuando el filamento se pone al rojo, este emite electrones que son atraídos por la placa (+), produciéndose una corriente eléctrica. En este experimento se interpone una rejilla con un potencial más positivo que el de la placa. En la Figura 1.7, en la parte inferior, se representa también la variación del potencial en el seno del recipiente donde se hace el vacío.

**Figura 1.7**

El potencial  $V$  se modifica, manteniéndose constante  $V_0$ , donde  $V_0$  es el potencial mínimo necesario para arrancar los electrones de la superficie del sólido. Cuando  $V=V_0$  los primeros electrones comienzan a saltar, pero quedan todos atrapados en la rejilla. A medida que  $V>V_0$  los electrones poseen más energía cinética y algunos pueden cruzar la rejilla hasta la placa. La corriente eléctrica aumenta a medida que aumenta  $V$ , pero en cualquier caso, la corriente eléctrica es siempre menor que la observada si en lugar de una rejilla existiera en su posición una placa, y los electrones no pudieran atravesarla.

A continuación, Franck y Hertz introdujeron un gas (vapor de Hg) en el tubo y volvieron a realizar el experimento, encontrando ahora que de forma periódica la corriente eléctrica aumentaba bruscamente (ver Figura 1.8). Dicho aumento de corriente se observaban cada 4.9 V. Simultáneamente a dicho aumento de corriente, se observaba la emisión de radiación por parte de los átomos de Hg. La radiación emitida era monocromática y de frecuencia  $\nu = 1.1816 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

El experimento puede interpretarse como sigue: Los electrones chocan con los átomos de Hg de forma elástica (sin intercambio de energía). Sin embargo, cuando la energía cinética de los electrones es un múltiplo exacto de la energía necesaria para modificar los niveles electrónicos del átomo, se produce un choque inelástico de forma que el electrón cede su energía al Hg. El Hg excitado emite a continuación un fotón retornando a su estado de menor energía. Cuando el electrón cede su energía al átomo, este pierde su energía cinética no pudiendo escapar al gran potencial positivo de la rejilla, de forma que la corriente eléctrica aumenta.



**Figura 1.8**

Dado que  $4.9 \text{ eV} = 7.851 \times 10^{-19} \text{ J}$ , cuando se divide esta energía entre la frecuencia de la radiación emitida por el Hg se obtiene que  $E/\nu = 6.64 \times 10^{-34} \text{ J s}$ , valor muy próximo al de la constante  $h$  que conocemos hoy día  $h = 6.627 \times 10^{-34} \text{ J s}$ .

Es decir, la constante  $h$ , ya calculada previamente por Planck y por Einstein, puede obtenerse a partir de dividir la energía que cede un electrón a un átomo de Hg en un choque y la frecuencia de la radiación que emite posteriormente el átomo de Hg. Puede concluirse que el intercambio de energía entre el electrón y el átomo mediante choques está cuantizado y que el átomo solo admite una cantidad de energía suficiente como para excitar sus estados energéticos. La cuantización de la energía no es por lo tanto algo exclusivo de la radiación. La materia además, tiene una estructura energética discreta.



**MODELOS ATÓMICOS DE RUTHERFORD, BOHR Y SOMMERFELD.**

Como ya se ha comentado, en 1887 Thomson demostró que las partículas que saltaban de un electrodo a otro en un arco voltaico eran electrones. Hacia 1910, se sabía sin lugar a dudas que los electrones formaban parte de los átomos. Thomson propuso un modelo atómico que consistía en suponer que el átomo estaba formado por una distribución de masa y de carga homogénea que ocupaba todo el volumen del átomo, una especie de gelatina cargada positivamente, dentro de la cual estaban inmersos los electrones. Para comprobar este modelo Thomson propuso a Rutherford un experimento que consistía en lanzar partículas  $\alpha$  (núcleos de He, que eran emitidos por algunos elementos radiactivos) sobre láminas de diferentes metales (láminas muy finas, de espesor de unos 400Å). El experimento consistía en medir el número de partículas  $\alpha$  dispersadas a cada ángulo  $\theta$ . Para detectar estas partículas se utilizaba un cristal de ZnS, que tiene la propiedad de producir un destello luminoso cada vez que incide sobre él una partícula  $\alpha$ . El número de destellos se contaba a ojo, mirando con un microscopio el cristal de ZnS que se iba situando a cada ángulo  $\theta$ .

Los resultados que obtuvo Rutherford fueron sorprendentes, en primer lugar el 99% de las partículas  $\alpha$  fueron dispersadas ángulos inferiores a 3°, es decir las partículas cruzaban la lámina metálica como si no existiera nada en ella, lo que demostraba que la masa del átomo estaba centrada en una región del espacio muy pequeña, en comparación con el tamaño del átomo. Solo, aproximadamente, el 0.01 % de las partículas  $\alpha$  eran desviadas más de 90°, es decir rebotaban en la película metálica. A partir de estos datos, Rutherford estimó que el tamaño del núcleo del átomo era del orden de  $10^{-15}$  m ( $1\text{Å}=10^{-10}$  m).

Rutherford propuso un modelo, de tipo planetario, en el que los electrones (con carga negativa) giraban alrededor del núcleo (con carga positiva), de forma que la fuerza centrífuga ( $mv^2/r$ ) compensaba la atracción electrostática entre cargas ( $Ze^2/r^2$ , sistema de unidades c.g.s.), donde  $e$  es la carga del electrón,  $Z$  el número atómico y  $r$  y  $v$  el radio y velocidad del electrón, respectivamente.

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \quad \Rightarrow \quad v^2 = \frac{Ze^2}{mr} \quad (1.23)$$

Las energías cinética y potencial del electrón serán:

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{2r} \quad V = -\int_r^\infty \frac{Ze^2}{r^2} dr = -\frac{Ze^2}{r} \quad (1.24)$$

Luego la energía total:

$$E = T + V = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r} \quad (1.25)$$

El modelo atómico de Rutherford explica correctamente el fenómeno de dispersión de partículas  $\alpha$ , pero existen defectos fundamentales en este modelo. Así, toda partícula que gira posee una aceleración normal o centrípeta ( $|a_n| = v^2/r$ , si el movimiento es rectilíneo esta aceleración es cero), y según la teoría electromagnética, toda carga acelerada, y el electrón en su órbita alrededor del núcleo

lo es, debe irradiar energía en forma de radiación electromagnética a expensa de su energía mecánica, por lo que al ir perdiendo energía mecánica el electrón debería caer, antes o después, sobre el núcleo, atraído por la carga positiva. Es decir, de acuerdo a la teoría clásica, el átomo según el modelo de Rutherford, no es estable. Otro defecto de este modelo, es que es incapaz de explicar la existencia de los espectros atómicos. En estos se observaba que la emisión de radiación es discontinua, lo que da idea de la existencia de ciertos estados energéticos, de energía constante e invariable, en el interior del átomo.

El modelo atómico de Bohr persigue, sobre todo, intentar explicar los espectros atómicos. Bohr propuso su modelo en 1913, e inmediatamente captó la atención del mundo científico, debido a la gran precisión con la que explicaba el espectro del átomo de hidrógeno. El modelo de Bohr se basa en una mezcla de conceptos clásicos y cuánticos de difícil comprensión, y les costó a los físicos más de 15 años entender que era necesaria una nueva mecánica para explicar los fenómenos atómicos y moleculares. Bohr propuso su modelo en forma de postulados.

1.-El primer postulado coincide con el modelo planetario de Rutherford (ecuaciones 1.23 a 1.25).

2.- El impulso angular del electrón en su órbita está cuantizado, de forma que de las infinitas órbitas posibles, según el primer postulado, solo existen aquellas en las que el impulso angular del electrón es un múltiplo entero de  $h/2\pi$

$$L = mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.26)$$

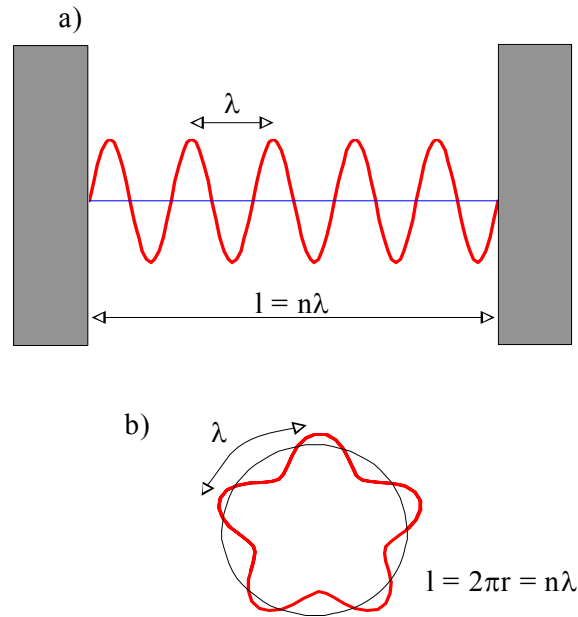
3.- Las órbitas electrónicas son estacionarias, y el electrón cuando se encuentra en ellas no irradia energía. Este postulado contradice abiertamente la teoría electromagnética.

4.- La emisión de radiación tiene lugar solo cuando el electrón modifica su movimiento de forma discontinua. La frecuencia de emisión coincide con  $(E_f - E_i)/h$ , donde  $E_i$  y  $E_f$  son las energías de los estados estacionarios inicial y final.

Veamos el sentido físico del 2º postulado de Bohr, que representa la clave del modelo. Este propone que el electrón debe moverse alrededor del núcleo, mediante un movimiento ondulatorio, y que dicho movimiento tiene lugar mediante ondas estacionarias, es decir, que la longitud de la circunferencia  $l = 2\pi r$ , que describe el electrón en su movimiento, debe ser un múltiplo de la longitud de onda,  $l = 2\pi r = n\lambda$  (ver Figura 1.9). El momento,  $p$ , de una partícula según de Boglie es  $p = mv = h/\lambda$ , por lo que  $\lambda = h/mv$ , eliminando  $\lambda$  de estas dos ecuaciones, se obtiene que  $2\pi r = nh/mv$ , o lo que es lo mismo, el momento angular  $L = mvr = nh/2\pi$ , que constituye el enunciado del segundo postulado.

Lo sorprendente de la anterior deducción, es que la hipótesis de de Boglie fue propuesta en 1924, pero como ya hemos dicho el modelo de Bohr es de 1913. La ecuación de de Boglie  $mv = h/\lambda$ , nos dice que a toda partícula de masa  $m$ , se le debe asociar un movimiento ondulatorio de longitud de onda  $\lambda$ . Esta sencilla idea, propuesta en 1924, revolucionó el mundo de la Física y permitió el

desarrollo de la Mecánica Cuántica. Aunque parece lógico que Bohr en 1913 siguiera el desarrollo matemático anterior, el prefirió postular la cuantización del momento angular, ya que probablemente no se atrevió a proponer lo que implica esa relación, simple y llanamente que el movimiento del electrón es ondulatorio.



**Figura 1.9**

Despejando  $r$  del primer y segundo postulado (ecuaciones (1.23) y (1.26)), se obtiene

$$r = \frac{nh}{2\pi mv} = \frac{Ze^2}{mv^2} \quad (1.27)$$

lo que nos permite despejar  $v$  y  $r$  de forma individual

$$v = \frac{Ze^2}{n\hbar} \quad r = \frac{n^2\hbar^2}{Ze^2m} \quad (1.28)$$

donde  $\hbar = h/2\pi$  y  $n = 1, 2, 3$ , etc. Es decir, al cuantizar el momento angular  $L$ , ya no son posibles todos los valores de  $v$  y  $r$ . Así, cuando  $n=1$ , y  $Z=1$ , se obtiene, dado que todas las constantes son conocidas, que  $r = 0.529 \text{ \AA}$ , y que  $v = 2.2 \times 10^6 \text{ m/s}$  (esta velocidad es  $\approx 1\%$  de  $c = 2.99 \times 10^8 \text{ m/s}$ .) Al anterior valor de  $r$ , se le suele denominar como radio de Bohr, o  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ . Además

$$E = -\frac{Ze^2}{2r} = -\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2} \quad (1.29)$$

Los saltos espectroscópicos tienen lugar a:

$$E_f - E_i = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.30)$$

Esta ecuación predice con enorme precisión el espectro del átomo de hidrógeno. En el modelo de Bohr, de nuevo se utiliza la constante de Planck, para explicar un fenómeno físico, como es la energía a la que aparecen las líneas en el espectro del átomo del hidrógeno.

Aunque el modelo de Bohr supuso un enorme avance, sin embargo, presentaba notables deficiencias, así por ejemplo:

\* El modelo no es aplicable a átomos polielectrónicos.

\* Cuando se obtuvieron los espectros de absorción y emisión del átomo de hidrógeno con aparatos de alta resolución, se observó que cada una de las líneas del espectro correspondían realmente a dos líneas muy próximas entre sí. Este desdoblamiento es inexplicable en el modelo de Bohr

\* De gran importancia en espectroscopía es la realización de espectros en presencia de un campo magnético. En estas condiciones se suelen producir desdoblamientos de líneas espectrales (efecto Zeeman). La explicación de este fenómeno es también imposible con el modelo de Bohr.

Una generalización del modelo de Bohr fue llevada a cabo por Sommerfeld-Wilson-Ishiwara (1915) a partir de las denominadas integrales de acción.

$$\oint P_q dq = n_q h \quad n_q = 1, 2, 3, \dots \quad (1.31)$$

Donde  $q$  representa una coordenada,  $P_q$ , la componente en el eje  $q$  del momento angular, o el momento lineal,  $n_q$  es un número cuántico asociado a cada coordenada, y  $\oint$  representa la integral sobre un periodo completo. La mecánica clásica nos dice que los valores de  $P$  y  $q$  deben ser aquellos que hagan mínima la anterior integral. La idea de S-W-I fue proponer que la integral de acción debía estar cuantizada. La ecuación  $E = h\nu$ , o el segundo postulado de Bohr, son dos casos particulares de la ecuación anterior.

La integral (1.31) puede ser aplicada a las tres coordenadas del movimiento del electrón, de forma que dicho movimiento no esté limitado a una órbita circular, sino a una elíptica, como ocurre en un sistema planetario. De este modelo que se denominó modelo vectorial del átomo surgen tres números cuánticos ( $n$ ,  $\ell$  y  $m$ ), y gracias a él se logró explicar el orden de entrada de los electrones en átomos polielectrónicos, justificándose las propiedades de la Tabla Periódica.

Sin embargo, el modelo no era correcto, y así, seguía sin explicar los espectros de átomos polielectrónicos. Además, existía evidencia experimental de que en el átomo había un cuarto número cuántico, el spin, que no aparecía en el modelo.

## **CRÍTICA A LAS PRIMERAS TEORÍAS CUÁNTICAS.**

Hacia 1920 era evidente que se necesitaba una nueva mecánica para tratar los fenómenos físicos que afectan al mundo atómico y molecular. Las teorías cuánticas existentes en la época presentaban grandes deficiencias, así:

1.- Los problemas físicos que se querían tratar tenían primero que resolverse mediante la mecánica clásica y después con el método de S-W-I, tratar de trasladar los resultados a la física cuántica.

2. La teoría eran incapaz de explicar el hecho de que en un estado estacionario, no se emitiera radiación (tercer postulado de Bohr).

3.- Con estas teorías solo se podían tratar sistemas periódicos.

4.-La teoría fallaba para átomos polieletrónicos.

5.- Por último, toda teoría se fundamenta en unos principios o postulados que no existían en este caso.

El nacimiento de la mecánica cuántica tiene lugar en 1924 cuando De Broglie propone su hipótesis y sus ideas son desarrolladas inmediatamente por Schrödinger en 1925.

### **CUESTIONES:**

- 1) Las moléculas de un gas parecen no estar sometidas a la acción de la gravedad. ¿Por qué?
- 2) A escala molecular, cual es el efecto que origina el aumento de temperatura de un gas.
- 3) A escala molecular, cual es el efecto que originado el aumento de temperatura de un sólido.
- 4) Que conclusiones pueden obtenerse del experimento de Franck-Hertz.
- 5) ¿Por qué el modelo de Bohr no es totalmente correcto para el átomo de hidrógeno?
- 6) ¿Por qué el modelo de Bohr no es aplicable a átomos polielectrónicos?

### **PROBLEMAS:**

- 1) Estimar la velocidad lineal y angular media de una molécula de  $N_2$  a  $T = 298\text{ K}$ . Para ello suponer, que aproximadamente la raíz cuadrada de un valor promedio sigue siendo un valor promedio.
- 2) La temperatura de la superficie del sol es de  $6000\text{ K}$  aproximadamente. ¿Cual es su poder emisor?. ¿Cuál es la longitud de onda del máximo de radiación que emite?
- 3) ¿Cual es el radio aproximado de un átomo de hierro?, sabiendo que su peso atómico es de  $55.847\text{ g}$  y su densidad de  $7.86\text{ g/ml}$ .
- 4) Utilizando la ecuación de Stefan-Boltzmann, cuantos vatios emite un filamento de  $1\text{ cm}^2$  que se encuentra a  $2000\text{ K}$ .