

I. Teoría cuántica temprana

Contenido

3. Microscopios electrónicos	1
4. Primeros modelos atómicos	2
5. Los espectros atómicos.....	4
6. El modelo de Bohr	7
7. Explicación de las líneas espectrales	10
8. Principio de correspondencia	12

¿Qué es un electrón?

Los primeros experimentos de J. J. Thomson indicaron un destello en un tubo, y ese destello se movió cuando se aplicó un campo magnético. Los resultados de éstos y otros experimentos se interpretaron mejor al considerarlos como provocados por pequeñas partículas con carga negativa, que ahora se llaman electrones. Sin embargo, nadie en realidad ha visto directamente un electrón. Los dibujos que a veces se hacen de los electrones, como pequeñas esferas con una carga negativa, son simples representaciones convenientes (ahora reconocidas como imprecisas). De nuevo, debemos apoyarnos en resultados experimentales, algunos de los cuales se interpretan mejor con el modelo corpuscular y otros con el modelo ondulatorio.

Estos modelos son meras imágenes que se usan para extrapolar del mundo macroscópico al pequeño mundo microscópico del átomo. Y no hay razón para esperar que estos modelos reflejen de algún modo la realidad de un electrón. Por lo tanto, uno usa un modelo de onda o de partícula (cualquiera que funcione mejor en una situación) de manera que pueda hablar de lo que ocurre. Pero ello no debe conducir a creer que un electrón es una onda o una partícula. En vez de ello, podríamos decir que un electrón es el conjunto de sus propiedades que se pueden medir. Bertrand Russell tenía razón cuando escribió que un electrón es “una construcción lógica”.

3. Microscopios electrónicos

La idea de que los electrones tienen propiedades ondulatorias condujo al desarrollo del microscopio electrónico, el cual produce imágenes mucho más amplificadas que un microscopio óptico. Las figuras 13 y 14 son diagramas de dos tipos, desarrollados alrededor de mediados del siglo XX: el microscopio electrónico de transmisión, que produce imágenes bidimensionales, y el microscopio electrónico de barrido (SEM, por las siglas de scanning electron microscope), que produce imágenes con una calidad tridimensional.

En ambos tipos, las lentes de objetivo y ocular en realidad son campos magnéticos que ejercen fuerzas sobre los electrones para llevarlos a un foco. Los campos se producen mediante bobinas de alambre portadoras de corriente cuidadosamente diseñadas. En la figura 315 se presentan fotografías con cada tipo. La máxima resolución de detalles en un objeto es aproximadamente del tamaño de la longitud de onda de la radiación que se usa para verlo. Los electrones acelerados por voltajes en el orden de 10^5 V tienen longitudes de onda de aproximadamente 0,004 nm. La máxima resolución que se puede lograr estaría en este orden, pero en la práctica, aberraciones en las lentes magnéticas limitan la resolución en los microscopios electrónicos de transmisión cuando mucho de aproximadamente 0,1 a 0,5 nm. Esto todavía es 10^3 veces mejor que la resolución que se logra con un microscopio de luz visible, y corresponde a una amplificación útil de más o menos un millón. Tales amplificaciones son difíciles de lograr, y las amplificaciones más comunes son de 10^4 a 10^5 . La

máxima amplificación que se alcanza con un microscopio electrónico de barrido es un poco menor, por lo general de 5 a 10 nm, aunque los nuevos SEM de alta resolución se aproximan a 1 nm.

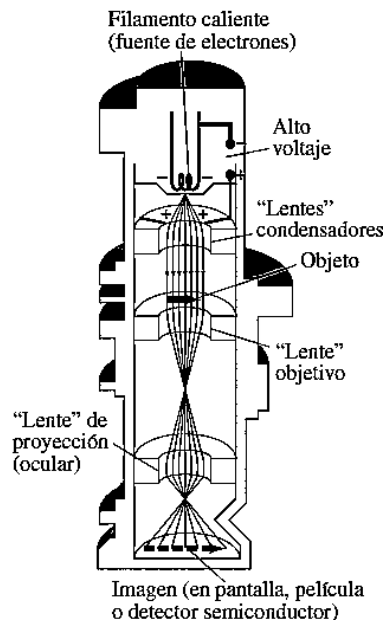


Figura 13.
Microscopio electrónico de transmisión. Las bobinas de campo magnético están diseñadas para ser “lentes magnéticas”, las cuales desvían las trayectorias de los electrones y los llevan a un foco.

Figura 14.
Microscopio electrónico de barrido. Bobinas de exploración dirigen un haz de electrones atrás y adelante a través del espécimen. Se recolectan electrones secundarios, que se producen cuando el haz incide sobre el espécimen, y éstos se encargan de modular la intensidad del haz en el TRC para producir una imagen.

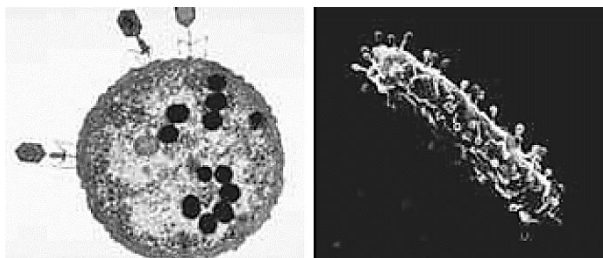
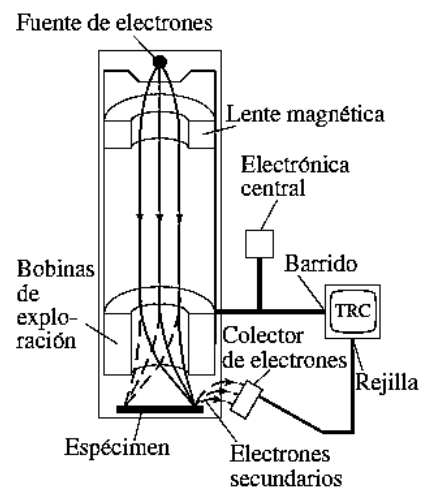


Figura 15.
Micrografías electrónicas de virus que atacan una célula de la bacteria *Escherichia coli*: a) micrografía electrónica de transmisión (~50000X); b) micrografía electrónica de barrido (~35000X).

4. Primeros modelos atómicos

Hacia 1900 la mayoría de los científicos aceptaron la idea de que la materia está constituida por átomos. Con el descubrimiento del electrón en la década de 1890, los científicos comenzaron a pensar en el átomo mismo como poseedor de una estructura con electrones como parte de tal estructura. Ahora se presenta el enfoque moderno al átomo y la teoría cuántica con la que se entremezcla.

Obs: Fines siglo XIX - Dalton → átomos para elementos químicos

Un modelo típico del átomo en la década de 1890 visualizó al átomo como una esfera homogénea de carga positiva dentro de la cual había pequeños electrones con carga negativa, un poco como las pasas en un pudín, figura 16.

Alrededor de 1911, Ernest Rutherford (1871-1937) y sus colegas realizaron experimentos cuyos resultados contradijeron el modelo de pudín de pasas del átomo. En estos experimentos, un haz de partículas alfa (α) con carga positiva se dirigió hacia una delgada hoja metálica como el oro, figura 17a. (Estas partículas α recientemente descubiertas eran emitidas por ciertos materiales radiactivos y pronto se demostró que eran átomos de helio doblemente ionizados; esto es, con una carga de $+2e$).

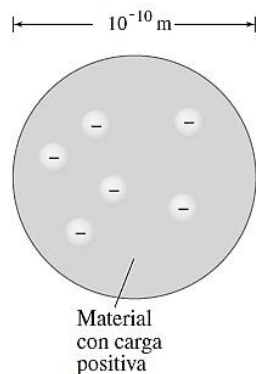


Figura 16.
Modelo del pudín de pasas del átomo.

A partir del modelo del pudín de pasas se esperaba que las partículas alfa no se desviaran significativamente, porque los electrones eran mucho más ligeros que las partículas alfa, y las partículas alfa no encontrarían ninguna concentración masiva de carga positiva para repelerlos con fuerza. Los resultados experimentales contradijeron por completo estas predicciones. Se descubrió que la mayoría de las partículas alfa pasaban a través de la hoja sin problemas, como si la hoja fuera principalmente espacio vacío. Y de las partículas alfa que se desviaban, algunas se desviaban a ángulos muy grandes, unas incluso hacia atrás, casi en la dirección desde la cual llegaron. Esto podría ocurrir, razonó Rutherford, sólo si las partículas alfa con carga positiva se repelían mediante una masiva carga positiva concentrada en una región muy pequeña del espacio (véase la figura 17b). Rutherford consideró la hipótesis de que el átomo debe consistir en un pequeño pero masivo núcleo con carga positiva, que contiene el 99,9% de la masa del átomo, rodeado por electrones a cierta distancia. Los electrones estarían moviéndose en órbitas en torno al núcleo, en gran medida como los planetas giran alrededor del Sol, porque, si estuvieran en reposo, tenderían hacia el núcleo por la atracción eléctrica, figura 18. Los experimentos de Rutherford sugirieron que el núcleo debía tener un radio de aproximadamente 10^{-15} a 10^{-14} m . A partir de la teoría cinética, y especialmente a partir del análisis de Einstein del movimiento browniano, se estimó que el radio de los átomos era de alrededor de 10^{-10} m . Por consiguiente, los electrones estarían a una distancia aproximada del núcleo de 10000 a 100000 veces el radio del núcleo. (Si el núcleo tuviera el tamaño de una pelota de fútbol, el átomo tendría el diámetro de una gran ciudad de varios kilómetros de extensión). Así que el átomo sería principalmente espacio vacío.

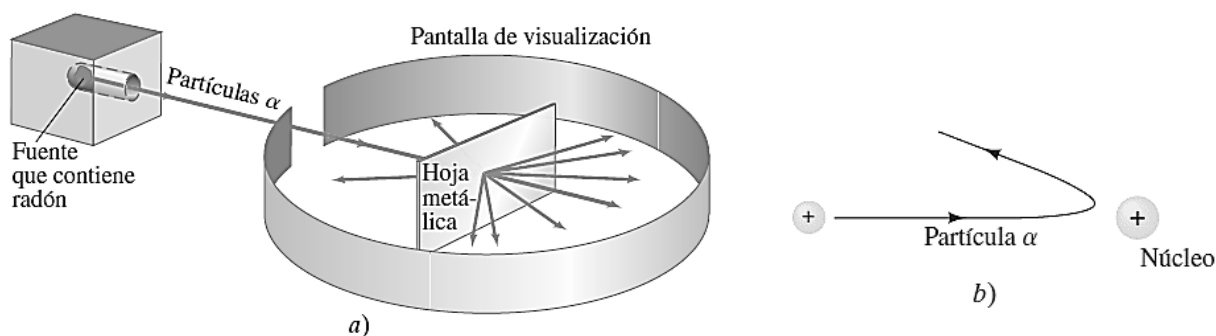


Figura 17.

a) Configuración para el experimento de Rutherford: las partículas α emitidas por radón se desviaban mediante una delgada hoja metálica y algunas retrocedían; b) el retroceso de las partículas α , explicada como la repulsión desde un pesado núcleo con carga positiva.

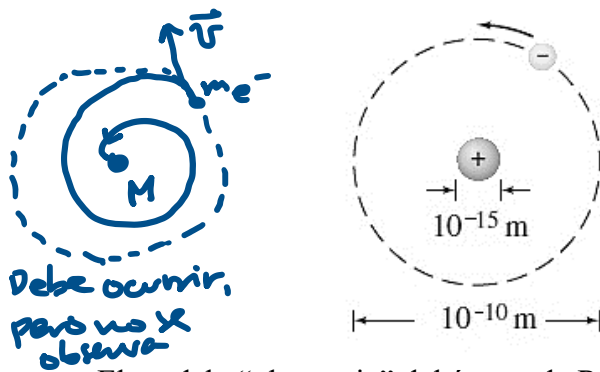


Figura 18.

Modelo de Rutherford del átomo, en el que los electrones giran en torno a un pequeño núcleo positivo (no a escala). El átomo se visualiza principalmente como espacio vacío.

El modelo “planetario” del átomo de Rutherford (también llamado “modelo nuclear del átomo”) fue un importante paso hacia la concepción actual del átomo. Sin embargo, no fue un modelo completo y presentó grandes problemas.

5. Los espectros atómicos

Los sólidos que se calientan (al igual que los líquidos y gases densos) emiten luz con un espectro continuo de longitudes de onda. Se supone que esta radiación se debe a oscilaciones de átomos y moléculas, las cuales están gobernadas por la interacción de cada átomo o molécula con sus vecinos. Los gases enrarecidos (gases poco densos) también se pueden excitar para emitir luz. Esto se hace mediante calentamiento intenso o, más comúnmente, al aplicar alto voltaje a un “tubo de descarga” que contiene el gas a baja presión, figura 19. La radiación de los gases excitados se observó en el siglo XIX, y se descubrió que el espectro no era continuo, sino discreto. Puesto que los gases excitados emiten luz sólo de ciertas longitudes de onda, cuando esta luz se analizó a través de la rendija de un espectroscopio o espectrómetro, en vez de un espectro continuo se observó un espectro de líneas.

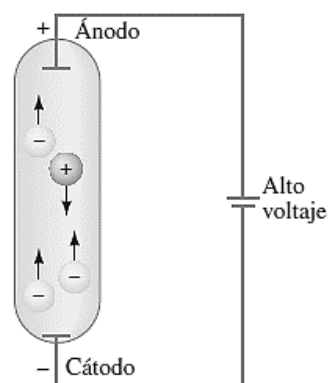


Figura 19.

Diagrama de un tubo de descarga de gas.

En la figura 20 se muestran los espectros de líneas en la región visible que emiten algunos elementos. El espectro de emisión es característico del material y puede servir como un tipo de “huella digital” para identificar el gas.

Si un espectro continuo pasa a través de un gas enrarecido, se observan líneas oscuras en el espectro saliente, a longitudes de onda correspondientes a líneas normalmente emitidas por el gas. A esto se le llamó espectro de absorción (figura 20c) y quedó claro que los gases pueden absorber luz a las mismas frecuencias a las que emiten. Con película sensible a luz ultravioleta y a la infrarroja, se encontró que los gases emiten y absorben frecuencias discretas en estas regiones, así como en la región visible.

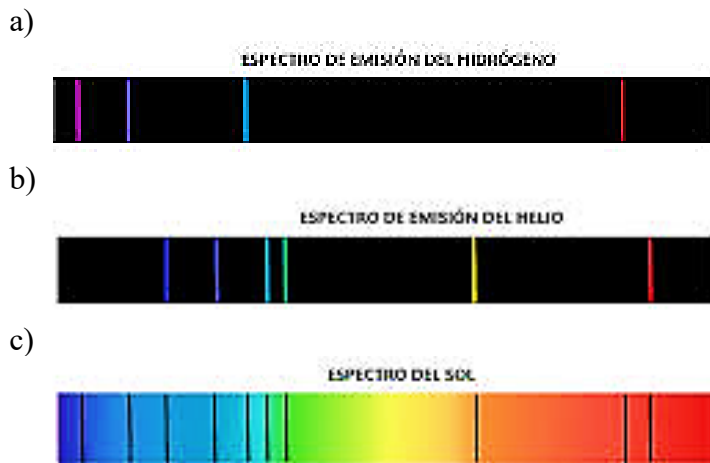


Figura 20.
Espectros de emisión de los gases:
a) hidrógeno atómico,
b) helio.
c) espectro de absorción solar.

En los gases de baja densidad, los átomos están muy separados en promedio y, por lo tanto, se supone que la luz emitida o absorbida se debe a átomos individuales y no a interacciones entre átomos, como en un sólido, líquido o gas denso. En consecuencia, los espectros de líneas sirven como una clave para la estructura del átomo: cualquier teoría de estructura atómica debe ser capaz de explicar por qué los átomos sólo emiten luz de longitudes de ondas discretas, y debe predecir cuáles son estas longitudes de onda.

El hidrógeno es el átomo más simple: sólo tiene un electrón. También tiene el espectro más sencillo. El espectro de la mayoría de los átomos muestra poca regularidad aparente. Pero la separación entre líneas en el espectro del hidrógeno disminuye en una forma regular, figura 21. De hecho, en 1885, J. J. Balmer (1825-1898) demostró que las cuatro líneas en la porción visible del espectro del hidrógeno (con longitudes de onda medidas de 656 nm, 486 nm, 434 nm y 410 nm) tienen longitudes de onda que se ajustan a la fórmula:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (8)$$

Aquí, n toma los valores 3, 4, 5, 6 para las cuatro líneas visibles, y R , la llamada **constante de Rydberg**, tiene el valor $R = 1,0974 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$. Más tarde se descubrió que esta serie de Balmer de líneas se extendía hacia la región UV, y terminaba en $\lambda = 365 \text{ nm}$, como se observa en la figura 21. La fórmula de Balmer, ecuación 8, también funcionó para estas líneas con valores enteros mayores de n . Las líneas cerca de 365 nm se juntaban mucho como para distinguirlas, pero el límite de la serie en 365 nm corresponde a $n = \infty$ (de manera que $1/n^2 = 0$ en la ecuación 8).

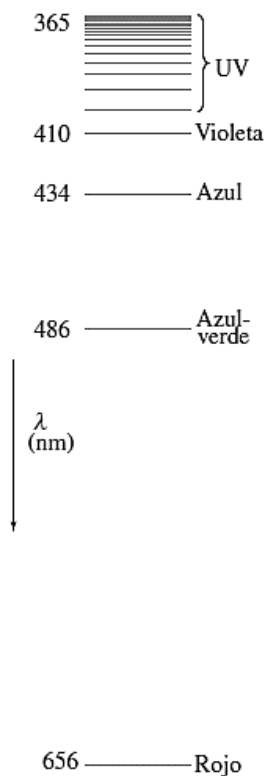


Figura 21.
Series de líneas de Balmer para el hidrógeno.

Experimentos posteriores con el hidrógeno demostraron que había series de líneas similares en las regiones UV e IR, y que cada serie tenía un patrón como la serie de Balmer, pero a diferentes longitudes de onda, figura 22. Cada una de estas series encajaba en una serie con la misma forma que la ecuación 8, pero con el $1/2^2$ sustituido por $1/1^2$, $1/3^2$, $1/4^2$, etcétera. Por ejemplo, la llamada serie de Lyman contiene líneas con longitudes de onda de 91 nm a 122 nm (en la región UV) y se ajusta a la fórmula:

$$\text{UV} \rightarrow \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n=2, 3, 4, \dots$$

Las longitudes de onda de la serie de Paschen (en la región IR) se ajusta a la fórmula:

$$\text{IR} \rightarrow \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n=4, 5, 6, \dots$$

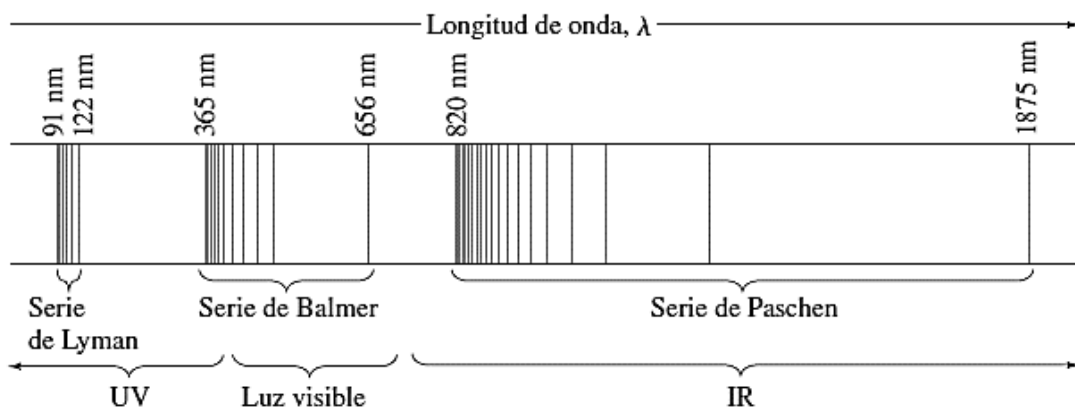


Figura 22.

Espectro de líneas del hidrógeno atómico. Cada serie se ajusta a la fórmula $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, donde $n'=1$ para la serie de Lyman, $n'=2$ para la serie de Balmer, $n'=3$ para la serie de Paschen, etcétera; n puede tomar todos los valores enteros, desde $n = n' + 1$ hasta infinito. Las únicas líneas en la región visible del espectro electromagnético son parte de la serie de Balmer.

El modelo de Rutherford no logró explicar por qué los átomos emiten espectros de líneas. También tenía otras dificultades. De acuerdo con el modelo de Rutherford, los electrones giran en órbita alrededor del núcleo y, puesto que sus trayectorias se curvan, los electrones están en aceleración. Por ende, deben emitir luz como cualquier otra carga en aceleración, con una frecuencia igual a su frecuencia orbital. Como la luz transporta energía y la energía se conserva, la energía propia del electrón debe disminuir. En consecuencia, se esperaría que los electrones cayeran en espiral hacia el núcleo. Conforme cayeran en espiral hacia dentro, su frecuencia aumentaría en un corto tiempo y, por lo tanto, también lo haría la frecuencia de la luz emitida.

Así que las dos principales dificultades con el modelo de Rutherford son las siguientes:

1. predice que se emitirá luz de un rango continuo de frecuencias, mientras que los experimentos demuestran espectros de líneas;
2. predice que los átomos son inestables (los electrones caerían rápidamente en espiral hacia el núcleo), pero se sabe que los átomos en general son estables, porque hay materia estable alrededor de todos nosotros.

Sin duda, el modelo de Rutherford no era suficiente. Era necesaria alguna especie de modificación, y Niels Bohr la aportó en un modelo que incluyó la hipótesis cuántica. Aunque el modelo de Bohr se considera obsoleto, constituyó un paso crucial para la comprensión actual. En la actualidad todavía son útiles algunos aspectos del modelo de Bohr, por lo que es conveniente analizar sus características.

6. El modelo de Bohr

Bohr estudió en el laboratorio de Rutherford durante varios meses en 1912 y se convenció de que el modelo planetario del átomo de Rutherford tenía validez. Pero, para hacerlo funcionar, sintió que de algún modo tendría que incorporarle la recientemente desarrollada teoría cuántica. La obra de Planck y Einstein demostró que, en los sólidos calientes, la energía de las cargas eléctricas oscilando debe cambiar de manera discontinua, de un estado de energía discreto a otro, con la emisión de un cuanto de luz. Quizás —Bohr argumentó— los electrones en un átomo tampoco pueden perder energía de manera continua, sino que deben hacerlo en “saltos” cuánticos. Al trabajar su modelo durante el año siguiente, Bohr postuló que los electrones se mueven en torno al núcleo

en órbitas circulares, pero que sólo se permiten ciertas órbitas. Además, postuló que un electrón en cada órbita tendría una energía definida y se movería en la órbita sin irradiar energía (aun cuando esto viole las ideas clásicas, pues se supone que las cargas eléctricas en aceleración emiten ondas EM). Por lo tanto, a las órbitas posibles las llamó **estados estacionarios**. Formuló la hipótesis de que la luz se emite sólo cuando un electrón salta de un estado estacionario más alto (superior) a otro de menor energía, figura 23. Cuando tal transición ocurre, se emite un solo fotón de luz, cuya energía, por conservación de la energía, está dada por:

$$hf = E_U - E_L \quad (9)$$

donde E_U se refiere a la energía del estado superior y E_L a la energía del estado inferior.

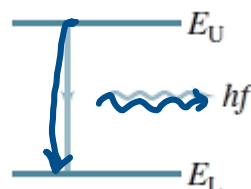


Figura 23.

Un átomo emite un fotón (energía = hf) cuando su energía cambia de E_U a una energía menor E_L .

Entre 1912 y 1913, Bohr se propuso determinar qué energías tendrían estas órbitas en el átomo más simple, el de hidrógeno; así, a partir de la ecuación 9 se podría predecir el espectro de la luz emitida. En la fórmula de Balmer tenía la clave que buscaba.

Bohr rápidamente encontró que su teoría estaría en concordancia con la fórmula de Balmer si suponía que la cantidad de movimiento angular L del electrón estaba cuantizada y era igual a un entero n por $h/2\pi$. La cantidad de movimiento angular está dada por $L = I\omega$, donde I es el momento de inercia y ω

es la velocidad angular. Para una sola partícula de masa m que se desplace en un círculo de radio r con rapidez v , $L = mrv$ y $\omega = v/r$; por lo tanto, La condición cuántica de Bohr es

$$L = m v r_n = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (10)$$

donde n es un entero y r_n es el radio de la n -ésima órbita posible. Las órbitas permitidas se numeran 1, 2, 3, ..., de acuerdo con el valor de n , que se llama **número cuántico principal de la órbita**.

La ecuación 10 no tenía un firme cimiento teórico. Bohr buscaba alguna "condición cuántica", y los intentos como $E = hf$ (donde E representa la energía del electrón en una órbita) no dieron resultados en concordancia con el experimento. La razón por la que Bohr empleó la ecuación 10 fue simplemente porque funcionaba. En particular, determinemos lo que predice la teoría de Bohr para las longitudes de onda mesurables de la luz emitida.

Un electrón en una órbita circular de radio r_n (figura 24) tendría una aceleración centrípeta v^2/r_n producida por la fuerza eléctrica de atracción entre el electrón negativo y el núcleo positivo. Esta fuerza está dada por la ley de Coulomb,

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_e e}{r_n^2}$$

La carga en el núcleo es $+Ze$, donde Z es el número de cargas positivas (es decir, protones). Para el átomo de hidrógeno, $Z = +1$.

En la deducción se incluye Z , de manera que se puedan tratar otros átomos de un solo electrón (hidrogenoides) como los iones He^+ ($Z = 2$) y Li^{2+} ($Z = 3$). El helio en el estado neutro tiene dos electrones: si un electrón se pierde, el ion He^+ restante consiste en un electrón que gira alrededor de un núcleo de carga $+2e$. De igual modo, el litio doblemente ionizado, Li^{2+} , también tiene un solo electrón y en este caso $Z=3$.

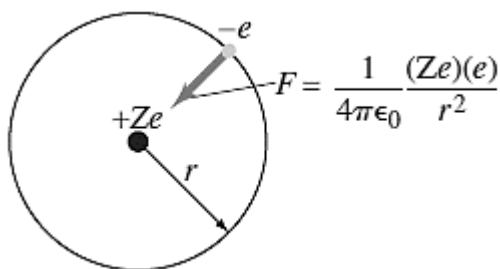


Figura 24.

En el modelo de Bohr, la fuerza eléctrica (ley de Coulomb) mantiene al electrón negativo en órbita alrededor del núcleo con carga positiva.

En la segunda ley de Newton, $F = ma$, se sustituye la ley de Coulomb por F y $a = v^2/r_n$ para una órbita particular permitida con radio r_n , y se obtiene:

$$F = ma \rightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_n^2} = \frac{mv^2}{r_n}, \quad m v r_n = n \frac{h}{2\pi}$$

$$r_n = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{mv^2} = \frac{4\pi^2 Ze^2 m r_n^2}{n^2 h^2}$$

$$r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m Z e^2} = \frac{n^2 r_1}{Z} \quad (11)$$

$$r_1 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2}$$

La ecuación 11 da los radios de todas las órbitas posibles. La órbita más pequeña es para $n = 1$, y para el hidrógeno ($Z = 1$) tiene el valor

$$r_1 = \frac{(1)^2 (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2 (8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2)}{(3.14)(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}$$

$$r_1 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (12)$$

El radio de la menor órbita en el hidrógeno, r_1 , a veces se llama **radio de Bohr**. A partir de la ecuación 11, se ve que los radios de las órbitas más grandes aumentan como n^2 , de manera que

$$\begin{aligned} r_2 &= 4r_1 = 2.12 \times 10^{-10} \text{ m}, \\ r_3 &= 9r_1 = 4.76 \times 10^{-10} \text{ m}, \\ &\vdots \\ r_n &= n^2 r_1. \end{aligned}$$

En la figura 25 se muestran las primeras cuatro órbitas. Note que, de acuerdo con el modelo de Bohr, un electrón sólo puede existir en las órbitas dadas por la ecuación 11. No hay órbitas permitidas intermedias.

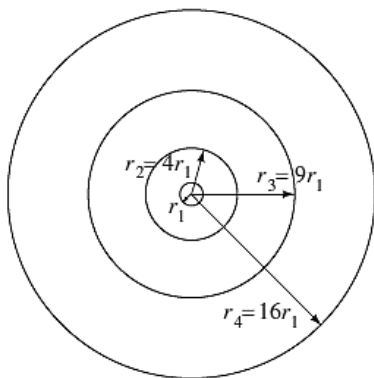


Figura 25.
Las cuatro órbitas más pequeñas en el modelo de Bohr del hidrógeno; $r_1 = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Para un átomo con $Z \neq 1$, los radios orbitales, r_n , se pueden representar a partir de la ecuación 11:

$$r_n = \frac{n^2}{Z} 0,53 \cdot 10^{-10} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (13)$$

En cada una de sus órbitas posibles, el electrón tendría una energía definida. La energía total es igual a la suma de las energías cinética y potencial.

La energía potencial del electrón está dada por $U = qV = -eV$, donde V es el potencial debido a una carga puntual $+Ze$, según la ecuación:

$$\begin{aligned} V &= 1/4\pi\epsilon_0 (Q/r) = 1/4\pi\epsilon_0 (Ze/r) \\ U &= -eV = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_n} \end{aligned}$$

La energía total E_n para un electrón en la n -ésima órbita de radio r_n es la suma de las energías cinética y potencial:

$$E_n = \frac{1}{2} m v^2 - eV = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}$$

Si se sustituye v de la ecuación 10 y r_n de la ecuación 11 en esta ecuación, se obtiene

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (14a)$$

Si el término constante en la ecuación 14a se evalúa y se convierte a electrón volts, como es costumbre en física atómica, se obtiene

$$E_n = -13,6 \text{ eV} \frac{Z^2}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (14b)$$

El nivel de energía más bajo ($n = 1$) para el hidrógeno ($Z = 1$) es $-13,6 \text{ eV}$. Para $n=2$, $-3,40 \text{ eV}$, $n=3$, $-1,50 \text{ eV}$, etc.

Se ve que no sólo los radios de las órbitas están cuantizados, sino, de acuerdo con las ecuaciones 14, también lo está la energía. El número cuántico n que indica los radios de las órbitas también indica los niveles de energía. El **nivel energético**, o **estado energético** más bajo, tiene energía E_1 y se llama **estado fundamental**. Los estados superiores, E_2 , E_3 y demás, se llaman **estados excitados**. Los niveles de energía fijos también se llaman **estados estacionarios**. Tenga cuidado de no creer que estas

órbitas bien definidas en realidad existen. En la actualidad, mejor se considera que los electrones forman “nubes”.

Advierta que, aunque la energía para las órbitas más grandes tiene un valor numérico menor, todas las energías son menores que cero. Por consiguiente, 23,4 eV es una energía más alta que 213,6 eV. Por lo tanto, la órbita más cercana al núcleo (r_1) tiene la energía más baja. La razón por la que las energías tienen valores negativos está relacionada con la forma como se define el cero para energía potencial (U). Para dos cargas puntuales, $U = 1/4\pi\epsilon_0 (q_1 q_2/r)$ corresponde a cero energía potencial cuando las dos cargas están infinitamente separadas. En consecuencia, un electrón que apenas puede liberarse del átomo al llegar a $r \rightarrow \infty$ (o, al menos, lejos del núcleo) con energía cinética cero tendrá $E = 0$, que corresponde a $n \rightarrow \infty$ en las ecuaciones 14. Si un electrón está libre y tiene energía cinética, entonces $E > 0$.

Para remover un electrón que es parte de un átomo se requiere una entrada de energía (de otro modo, los átomos no serían estables). Puesto que $E \geq 0$ para un electrón libre, entonces un electrón ligado a un átomo necesita tener $E < 0$. Esto es, se debe agregar energía para elevar su energía, desde un valor negativo hasta al menos cero, y así poder liberarlo. La energía mínima requerida para remover un electrón de un átomo inicialmente en el estado fundamental se llama **energía de enlace o energía de ionización**. La energía de ionización para el hidrógeno se midió en 13,6 eV y esto corresponde precisamente a remover un electrón del estado más bajo, $E_1 = -13,6$ eV, hasta $E = 0$, donde se puede liberar.

7. Explicación de las líneas espectrales

Es útil mostrar los diversos valores posibles de energía como líneas horizontales en un diagrama de niveles de energía. Esto se ilustra para el hidrógeno en la figura 26. El electrón en un átomo de hidrógeno puede estar en uno de estos niveles, de acuerdo con la teoría de Bohr. Pero nunca podría estar en medio, por ejemplo, en -9,0 eV. A temperatura ambiente, casi todos los átomos de H estarán en el estado fundamental ($n = 1$). A temperaturas más altas, o durante una descarga eléctrica, cuando hay muchas colisiones entre electrones libres y átomos, muchos átomos pueden estar en estados excitados ($n > 1$). Una vez en un estado excitado, el electrón de un átomo puede saltar hacia un estado inferior y ceder un fotón en el proceso. Esto es, de acuerdo con el modelo de Bohr, el origen de los espectros de emisión de los gases excitados.

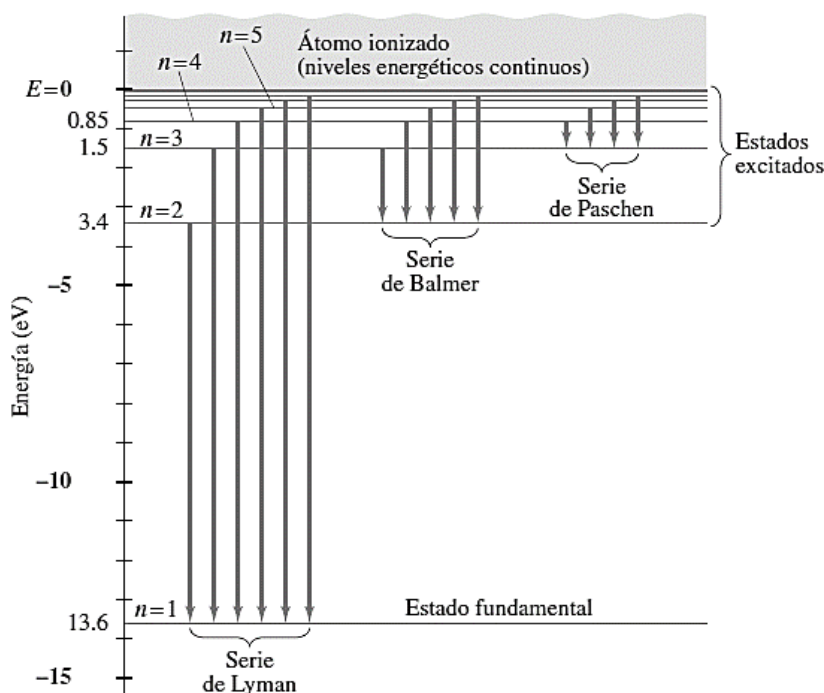


Figura 26.

Diagrama de niveles energéticos para el átomo de hidrógeno, que muestra las transiciones para las líneas espectrales de las series de Lyman, Balmer y Paschen.

Cada flecha vertical representa una transición atómica que da lugar a los fotones de una línea espectral (una sola longitud de onda o frecuencia).

Advierta que arriba de $E = 0$, un electrón es libre y puede tener cualquier energía (E no está cuantizada). Por lo tanto, hay un continuo de estados de energía por encima de $E = 0$, como se indica en el diagrama de niveles de energía de la figura 26.

Las flechas verticales en la figura 26 representan las transiciones o saltos que corresponden a las diversas líneas espectrales observadas. Por ejemplo, un electrón que salta del nivel $n = 3$ a $n = 2$ originaría la línea 656 nm en la serie de Balmer, y el salto de $n = 4$ a $n = 2$ daría lugar a la línea 486 nm. Es posible predecir las longitudes de onda de las líneas espectrales emitidas al combinar las ecuaciones 9 y 14a. Puesto que $hf = hc/\lambda$, se tiene, de acuerdo con la ecuación 9,

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{hf}{hc} = \frac{1}{hc}(E_n - E_{n'})$$

donde n se refiere al estado superior y n' al estado inferior. Así, con la ecuación 14a,

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{(n')^2} - \frac{1}{(n)^2} \right) \quad (15)$$

Esta fórmula teórica tiene la misma forma que la fórmula experimental de Balmer, ecuación 8, con $n' = 2$. Por consiguiente, se ve que la serie de líneas de Balmer corresponde a transiciones o “saltos” que bajan al electrón al segundo nivel energético. De igual modo, $n' = 1$ corresponde a la serie de Lyman y $n' = 3$ a la serie de Paschen (véase la figura 26).

Cuando la constante en la ecuación 15 se evalúa con $Z = 1$, se encuentra que tiene el valor medido de la constante de Rydberg, $R = 1.0974 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ en la ecuación 8, en concordancia con el experimento.

El gran éxito del modelo de Bohr es que ofrece una explicación de por qué los átomos emiten espectros de líneas, y predice con exactitud las longitudes de onda de la luz emitida por el hidrógeno. El modelo de Bohr también explica los espectros de absorción: fotones justo de la longitud de onda correcta pueden sacar un electrón de un nivel energético y moverlo hacia uno superior. Para conservar energía, sólo se absorberán fotones que tengan justo la energía correcta. Esto explica por qué un espectro continuo de luz que entra a un gas saldrá con líneas oscuras (de absorción) a frecuencias que corresponden a líneas de emisión (figura 20).

La teoría de Bohr también asegura la estabilidad de los átomos. Establece la estabilidad al decretar: el estado fundamental es el estado más bajo para un electrón y no

hay nivel energético inferior al cual pueda ir y emitir más energía. Finalmente, como se vio antes, la teoría de Bohr predice con exactitud la energía de ionización de 13,6 eV para el hidrógeno. Sin embargo, el modelo de Bohr no tuvo éxito para otros átomos y se abandonó. El modelo de Bohr se estudia porque fue un importante comienzo y porque todavía se usa el concepto de estados estacionarios, el estado fundamental y las transiciones entre estados. Además, la terminología que se emplea en el modelo de Bohr todavía la usan los químicos y espectroscopistas.

Resolver estos ejercicios

Ejemplo 13

Con base en la figura 26, determine la longitud de onda de la primera línea de Lyman, la transición de $n = 2$ a $n = 1$. ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra?

Ejemplo 14

Determine la longitud de onda de la luz que se emite cuando un átomo de hidrógeno realiza una transición del nivel energético $n = 6$ al $n = 2$, de acuerdo con el modelo de Bohr.

Ejemplo 15

Con base en la figura 26, determine la longitud de onda máxima que puede absorber el hidrógeno en su estado fundamental. ¿Cuál sería la siguiente longitud de onda menor que funcionaría?

Ejemplo 16

a) Use el modelo de Bohr para determinar la energía de ionización del ion He^+ , que tiene un solo electrón. b) Calcule también la longitud de onda máxima que puede tener un fotón para causar ionización.

Ejemplo 17

Estime la energía cinética promedio de los átomos de hidrógeno completos (no sólo de los electrones) a temperatura ambiente (20°C) y, con base en el resultado, explique por qué casi todos los átomos de H están en el estado fundamental a temperatura ambiente y, por lo tanto, no emiten luz.

8. Principio de correspondencia

Cabe hacer notar que Bohr hizo algunas **suposiciones radicales** que variaban con respecto a las ideas clásicas. Él supuso que los electrones en órbitas fijas no irradian luz aun cuando aceleren (se mueven en un círculo) y supuso que la cantidad de movimiento angular está cuantizada. Más aún, no fue capaz de decir cómo un electrón se mueve cuando realiza una transición de un nivel energético a otro. Por otra parte, no hay razón real para esperar que, en el pequeño mundo del átomo, los electrones se comporten como lo hacen los objetos de tamaño ordinario. No obstante, sintió que ahí donde la teoría cuántica se traslapa con el mundo macroscópico, debería predecir resultados clásicos. Éste es el principio de correspondencia, que también está presente en la relatividad. Este principio funciona para la teoría de Bohr del átomo de hidrógeno. Los tamaños y energías de las órbitas son muy diferentes para $n = 1$ y $n = 2$, por ejemplo. Pero las órbitas con $n = 100000000$ y 100000001 tendrían radio y energía muy cercanos. De hecho, los saltos entre órbitas tan grandes (que se aproximarían a tamaños macroscópicos), serían imperceptibles. En consecuencia, tales órbitas parecerían tener espaciado continuo, que es lo que se espera en el mundo cotidiano.

Por último, se debe hacer hincapié en que las órbitas bien definidas del modelo de Bohr en realidad no existen. El modelo de Bohr sólo es un modelo, no la realidad. La idea de las órbitas de los electrones se rechazó pocos años después, y en la actualidad se considera que los electrones forman “nubes de probabilidad”.