ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN

1.1. La radiación electromagnética

Los trabajos de Planck en 1900 y de Einstein en 1905 contribuyeron al nacimiento de la mecánica cuántica. Según esta nueva visión, las propiedades de la radiación electromagnética se explican en términos de la dualidad onda-corpúsculo. Desde el punto de vista ondulatorio, la frecuencia ν (cuya unidad es el s^{-1} o, lo que es lo mismo, Hz), la longitud de onda λ (expresada en unidades de longitud: m, cm, nm o Å) y la velocidad de la luz c (expresada en m s^{-1} o en cm s^{-1}), están relacionadas por la expresión:

$$\nu\lambda = c \qquad [1.1.1.]$$

En espectroscopía, se utiliza alternativamente a λ, la magnitud inversa, $\tilde{\nu}$, expresada en cm^{-1}, que es el número de ondas de la radiación (las ondas que hay en un centímetro), esto es

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \qquad [1.1.2.]$$

Por otra parte, de los estudios espectroscópicos, sabemos que la radiación electromagnética es absorbida o emitida por la materia en *cuantos* o paquetes discretos de energía y que su relación con las expresiones anteriores viene dada por la hipótesis de Planck (1900), incluida por Bohr (1913) en su modelo de la estructura atómica:

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \qquad [1.1.3.]$$

donde ΔE es la energía del cuanto o la diferencia de energía entre los niveles energéticos entre los que tiene lugar la transición de frecuencia ν y h es la denominada constante de Planck, que es una de las constantes universales cuyo valor es $6{,}626 \times 10^{-34}$ J s (o, lo que es lo mismo, $6{,}626 \times 10^{-27}$ erg s) y tiene dimensiones de acción (energía × tiempo).

Problema 1.1.1. Calcular el tamaño del cuanto de energía correspondiente a los siguientes sistemas:

(a) un electrón en movimiento con una frecuencia de 1×10^{15} s^{-1}

(b) una vibración molecular con una frecuencia de 1×10^{14} s^{-1}

(c) un péndulo cuyo periodo ($T = 1/\nu$) sea 1,0 s

Respuesta

Según vemos en la ecuación [1.1.3.] el valor de la energía del cuanto depende de la frecuencia de la radiación absorbida o emitida por el movimiento estudiado. De esa forma podremos calcular, sustituyendo en la citada ecuación, para cada uno de estos casos:

(a) $\Delta E = 6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s} \times 1{,}0 \times 10^{15}\ \text{s}^{-1} = 6{,}626 \times 10^{-19}\ \text{J}$

(b) $\Delta E = 6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s} \times 1{,}0 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1} = 6{,}626 \times 10^{-20}\ \text{J}$

(c) $\Delta E = \dfrac{6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s}}{1{,}0\text{s}} = 6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J}$

Problema 1.1.2. Calcular el número de fotones emitidos durante un segundo por una lámpara de sodio de 100 W de potencia que irradia la totalidad de su energía (con una eficacia de 100%) como luz amarilla de una longitud de onda de 589 nm.

Respuesta

Utilizando de nuevo la ecuación [1.1.3.] y sabiendo que $\lambda = 589$ nm = 589×10^{-9} m, tendremos que la energía de cada fotón emitido es

$$\Delta E = \frac{6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s} \times 2{,}9979 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1}}{589 \times 10^{-9}\ \text{m}} = 3{,}372 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Sabemos por otro lado que los 100 W de potencia equivalen a 100 J s^{-1}, por lo que la emisión de fotones, dado que la potencia es $P = \Delta E/t$, será:

$$\frac{1}{t} = \frac{P}{\Delta E} = \frac{100\ \text{J s}^{-1}}{3{,}372 \times 10^{-19}\ \text{J}} = 2{,}965 \times 10^{20}\ \text{s}^{-1} \text{ (fotones por segundo)}$$

Expresando este resultado en unidades atómicas, y sabiendo que 1 einstein = 1 mol de fotones, es decir $6{,}02214 \times 10^{23}$ fotones, la emisión es de $4{,}924 \times 10^{-4}$ einstein s^{-1}, lo que es igual que decir que se obtendrán $4{,}924 \times 10^{-4}$ einstein en cada segundo de emisión o que se generará 1 einstein cada 33 min y 51 s.

Problema 1.1.3. La frecuencia en la que emiten las emisoras de radio en la banda de FM está entre 88 y 108 MHz. Calcular la longitud de onda, el número de ondas y la energía para una onda de radio con frecuencia de 93,2 MHz (esta frecuencia es en la que se emiten, en RNE Radio 3, los programas de la UNED para la Comunidad de Madrid).

Respuesta

La frecuencia y la longitud de onda vienen relacionadas según la ecuación [1.1.1.], por lo que:

$$\lambda = \frac{2{,}9979 \times 10^{8}\,\text{m}\,\text{s}^{-1}}{93{,}2 \times 10^{6}\,\text{s}^{-1}} = 3{,}217\ \text{m}$$

Por otro lado, sustituyendo en la ecuación [1.1.2.] tendremos el valor del número de ondas:

$$\tilde{\nu} = 1/3{,}217\,\text{m} = 0{,}311\ \text{m}^{-1} = 0{,}00311\ \text{cm}^{-1}$$

y, por último, sustituyendo en la ecuación [1.1.3.] se obtendrá la energía de cada onda de la radiación como:

$$\Delta E = 6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s} \times 93{,}2 \times 10^{6}\ \text{s}^{-1} = 6{,}175 \times 10^{-26}\ \text{J}$$

Problema 1.1.4. Calcular las siguientes equivalencias entre las unidades que, generalmente, se usan para expresar la energía:

$$1\ \text{eV} <> \text{erg molec.}^{-1} <> \text{kcal mol}^{-1} <> \text{cm}^{-1}$$

$$1\ \text{kcal mol}^{-1} <> \text{cm}^{-1}$$

$$1000\ \text{cm}^{-1} <> \text{kcal mol}^{-1}$$

Respuesta

Como 1 J = 1 C × 1 V,
tenemos que $1\ \text{eV} = 1{,}6021 \times 10^{-19}\ \text{C} \times 1\ \text{V} = 1{,}6021 \times 10^{-19}\ \text{J}$ (1)

también 1 J = 10^7 erg,
por lo que 1 eV = 1,6021 × 10^{-12} erg por cada molécula (2)

Por otro lado tenemos que 1 cal = 4,184 J, que junto con la relación (1) nos lleva a

$$1\ \text{eV} = {1{,}6021 \times 10^{-19}\ \text{J}}\Big/{4{,}184\ \text{J cal}^{-1}} = \frac{1{,}6021}{4{,}184} \times 10^{-19} \times 10^{-3}\ \text{kcal}\Big/\text{molec} =$$

$$= \frac{1{,}6021}{4{,}184} \times 10^{-22}\ \text{kcal / molec} \times 6{,}02214 \times 10^{23}\ \text{molec / mol} = 23{,}0594\ \text{kcal / mol}$$

por lo que 1 eV = 23,0594 kcal × mol^{-1} (3)

Por último, la energía, según la ecuación [1.1.3.] junto a la equivalencia (2), es:

1 eV = 1,6021 × 10^{-12} erg = 6,626 × 10^{-27} erg s × 2,9979 × 10^{-10} cm s^{-1} × $\tilde{\nu}$ cm^{-1}

de aquí que el número de onda de la radiación sea

$$\tilde{\nu}\left(\text{cm}^{-1}\right) = \frac{1{,}6021 \times 10^{-12}}{2{,}9979 \times 10^{10} \times 6{,}626 \times 10^{-27}} = 8.065\ \text{cm}^{-1}$$

es decir, 1 eV = 1,6021 × 10^{-12} erg/molec = 8.065,7 cm^{-1} (4)

Según las equivalencias obtenidas en (3) y (4) tendremos que

$$23{,}0594\ \text{kcal mol}^{-1} = 8.065\ \text{cm}^{-1} \Rightarrow 1\ \text{cal mol}^{-1} = \frac{8.065{,}7}{23{,}0594}\text{cm}^{-1} = 349{,}78\ \text{cm}^{-1}$$

y también que 1.000 cm^{-1} = 2,859 kcal mol^{-1}

Problema 1.1.5. Expresar en unidades atómicas (u.a.) las siguientes magnitudes:

(a) La masa de un protón
(b) 50 Å
(c) la constante de Planck
(d) la velocidad de la luz
(e) 100 kcal mol^{-1}

Respuesta

La ventaja de utilizar las unidades atómicas es que una serie de constantes se reducen a la unidad. Así la carga y la masa del electrón (e y m_e), el radio de Bohr (a_0) y la constante de Planck ($\hbar$) toman el valor 1 en este sistema de unidades. Vamos, primeramente, a definir estas unidades atómicas.

— La unidad de **masa**[1] en estas unidades es la masa del electrón en reposo. Así:

$$1 \text{ u.a. (masa)} = m_e = 9{,}1091 \times 10^{-28} \text{ g} = 9{,}1091 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

— La unidad de **longitud** se toma igual al radio de la primera órbita de Bohr, esto es:

$$1 \text{ u.a. (longitud)} = a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0{,}52917 \times 10^{-10} \text{ m}$$

— Como unidad de **tiempo** se utiliza el que necesita un electrón para recorrer 1 u.a. (longitud) en la primera órbita de Bohr. La velocidad del electrón en esta primera órbita es $\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}$ por lo que,

$$\frac{a_0}{t} = \frac{e^2}{4\quad_0\hbar} \Rightarrow 1 \text{ u.a. (tiempo)} = \frac{4\quad_0 a_0\hbar}{e^2} = 2{,}419 \times 10^{-17} \text{ s}$$

— La unidad de **carga** será la carga del electrón y así

$$e = 1{,}6021 \times 10^{-19} \text{ C} = 1 \text{ u.a. (carga)}$$

— Y la unidad atómica de **energía** se calcula como

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} = 27{,}21 \text{ eV} = 4{,}359 \times 10^{-18} \text{ J} = 1 \text{ u.a. (energía)}$$

(Se verá más adelante que esta unidad equivale al doble de la energía de ionización del átomo de hidrógeno).

Así podremos calcular que:

(a) la masa del protón será

$$m_p = 1{,}6725 \times 10^{-24} \text{ g} = \frac{1{,}6725 \times 10^{-24} \text{ g}}{9{,}1091 \times 10^{-28} \text{ g / u.a.}} = 1{,}836 \times 10^3 \text{ u.a. (masa)}$$

[1] Hay que distinguir entre *unidad atómica de masa*, u.a. (masa), que es de la que nos estamos ocupando aquí, y *unidad de masa atómica*, u.m.a., que es la unidad en que se dan los pesos atómicos de los elementos y que se define como la masa contenida en la duodécima parte de un átomo de ^{12}C.

(b) una longitud de onda de 50 Å en u.a. (longitud) será:

$$50 \text{ Å} = \frac{50 \times 10^{-8}\text{cm}}{0{,}52917 \times 10^{-8}\text{cm / u.a.}} = 94{,}48 \text{ u.a. (longitud)}$$

(c) la constante de Planck será:

$$h = \frac{6{,}626 \times 10^{-34}\text{ J s}}{4{,}359 \times 10^{-18}\text{ J / u.a.} \times 2{,}419 \times 10^{-17}\text{ s / u.a.}} = 6{,}2836\,\text{u.a.} = 2\pi\,\text{u.a.}$$

mientras que

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1 \text{ u.a. (acci n)}$$

(d) La velocidad de la luz en unidades atómicas será:

$$c = \frac{2{,}9979 \times 10^{10}\text{ cm s}^{-1}}{\left(0{,}52917 \times 10^{-8}\text{cm / u.a.}\right) / \left(2{,}419 \times 10^{-17}\text{s / u.a.}\right)} = 137 \text{ u.a. (velocidad)}$$

(e) Y, por último, 100 kcal/mol las podremos expresar como:

$$\frac{100\text{kcal/mol}}{23{,}06\dfrac{\text{kcal/mol}}{\text{eV}}} = \frac{4{,}336\text{eV}}{27{,}21\text{eV/u.a.}} = 0{,}1593 \text{ u.a. (energ a por mol cula)}$$

Estas y otras equivalencias entre unidades, interesantes para la resolución de los problemas, las puede encontrar agrupadas en el Apéndice **A.2.**

1.2. Ecuación de Rydberg

Con instrumentos de baja resolución, los espectros de emisión del átomo de hidrógeno y de los iones hidrogenoides (iones con número atómico *Z*, pero con un solo electrón) aparecen como una serie de líneas que satisfacen la ecuación desarrollada por Rydberg (1890) a partir de la originalmente obtenida, de una forma empírica, por Balmer (1885) y con la que podemos expresar el número de ondas de una radiación

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \qquad \text{(espectros de emisión)} \qquad [1.2.1.]$$

(para los espectros de absorción, se cambian n_i por n_f y viceversa). En dicha expresión, R es la denominada constante de Rydberg, y n los números enteros, con $n_f < n_i$, que definen las diferentes series del espectro (a cada valor de n_f corresponde una serie espectral distinta). El valor de la constante R fue calculado a partir de las medidas experimentales del espectro atómico del hidrógeno, obteniéndose un valor de 109.677,6 cm^{-1}. Se verá más adelante que esa constante depende de la masa atómica del núcleo (problema 1.3.3.).

Esto llevó a considerar que las líneas de los espectros atómicos podían ser formuladas como la diferencia de lo que se denominó *término espectral,* equivalente a $T_n = \left(R/_{n^2} \right)$, para cada uno de los niveles energéticos implicados y que resulta ser una expresión de la energía de los niveles atómicos. La fórmula [1.2.1.] se aplica a espectros de emisión de un átomo que pasa de los niveles energéticos i a los f. Las series de absorción se obtienen con la misma fórmula, invirtiendo los niveles energéticos inicial y final.

Problema 1.2.1. Calcular el potencial de ionización del hidrógeno atómico.

Respuesta

El potencial de ionización es la energía necesaria para llevar el electrón desde el nivel más bajo de energía (n_i=1) hasta el nivel con $n_f = \infty$ (en el que se considera que el electrón ya se ha desprendido del átomo). Sustituyendo en la ecuación [1.2.1.] aplicada a la absorción, tendremos que:

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = 109.677{,}6 \text{ cm}^{-1}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 109.677{,}6 \text{ cm}^{-1}$$

y, sustituyendo en la ecuación [1.1.3.], tendremos que la energía correspondiente será

$$\Delta E = 6{,}626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2{,}9979 \times 10^{8} \text{ m s}^{-1} \times 1{,}096776 \times 10^{7} \text{ m}^{-1}$$

$$\Delta E = 2{,}178670 \times 10^{-18} \text{ J} = 13{,}6 \text{ eV}$$

Problema 1.2.2. Mediante técnicas de radio-astronomía se han medido varias líneas del espectro de emisión del hidrógeno atómico, correspondientes a transiciones n+1 → n, con valores de n del orden de 100 a 200. Estímese la frecuencia de la línea n = 101 → n = 100 expresando el resultado en MHz (unidad utilizada por los especialistas en radio-astronomía) y la longitud de onda, en metros.

Respuesta

Según la ecuación de Rydberg [1.2.1.], sabemos que el número de ondas es

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{100^2} - \frac{1}{101^2}\right) = 0{,}2161\ \text{cm}^{-1}$$

tomando para R el valor 109.677,6 cm^{-1}. A partir de este valor obtendremos para la longitud de onda

$$\lambda = 1/0{,}2161 = 4{,}6274\ \text{cm} = 0{,}0463\ \text{m}$$

y para la frecuencia de la radiación

$$\nu = \tilde{\nu}\ (\text{cm}^{-1}) \times c\ (\text{cm s}^{-1}) = 2{,}9997 \times 10^{10} \times 0{,}2161 = 0{,}6479 \times 10^{10}\ \text{s}^{-1} = 6.479\ \text{MHz}.$$

1.3. Teoría atómica de Bohr

La teoría propuesta por Bohr en 1913 para explicar la estructura del átomo, aplicaba las nuevas teorías cuánticas a los modelos atómicos anteriores (modelo de Rutherford) aunque mantenía algunos conceptos de la Física Clásica. El modelo se basa en tres postulados principales:

— El electrón se mueve alrededor del núcleo de carga $+Ze$, siendo Z el número atómico y e la carga del electrón, en una órbita circular de energía constante. El electrón no emite energía, en contra de la teoría de Maxwell, que predice radiación electromagnética cuando una carga posee aceleración, y por ello, al girar el electrón se vería sometido a la aceleración centrípeta por lo que debería radiar energía hasta perderla por completo y caer en el núcleo. Este postulado da lugar a lo que se denominan *órbitas estacionarias* o estados estacionarios.

— Las únicas órbitas permitidas son aquellas en las que el electrón tiene un momento angular igual a $n\hbar$, donde n es un número entero, ***número cuántico principal*** y $\hbar = h/2\pi$, es decir que $mvr = n\hbar = \dfrac{nh}{2\pi}$, donde $n = 1, 2, 3, \ldots$

— El electrón puede absorber energía y pasar a una órbita superior (estado excitado), o bien emitir energía y pasar de un estado excitado a un nivel inferior. Estas transiciones entre las órbitas dan origen