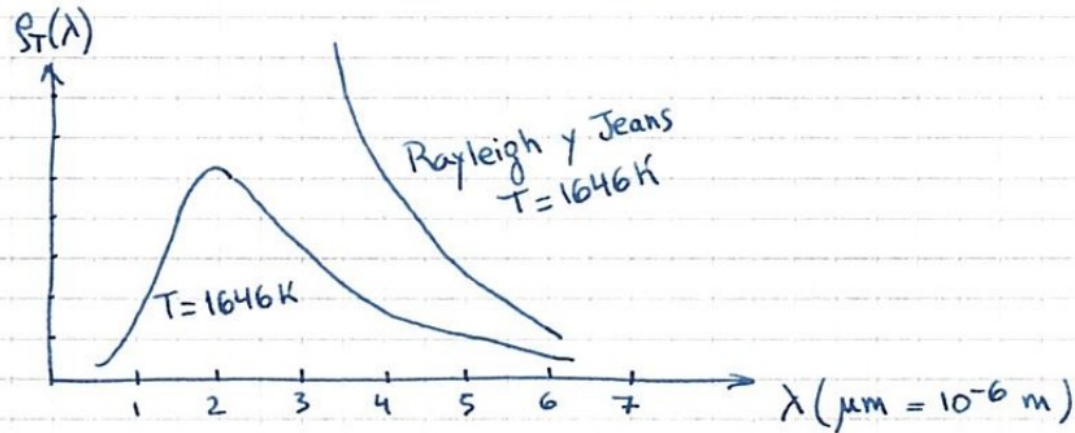


## Teoría de Rayleigh y Jeans

$$p_T(\lambda) = n(\lambda) kT = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} = \frac{8\pi k}{\lambda^5} \lambda T$$

$\langle E \rangle$



La teoría de RJ falla gravemente para  $\lambda$  chicos:  
se lo llamó la catástrofe ultravioleta.

## Teoría de Planck (1901)

El cálculo clásico de la energía media por oscilador era

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} E f(E) dE = \int_0^{\infty} E c e^{-E/kT} dE = kT$$

Planck propuso que las energías de los osciladores (modos EM u osciladores en las paredes de la cavidad) <sup>son</sup> no continuas, sino que toman un conjunto discreto de valores:

$$E_n = n \underbrace{\epsilon}_m = n \underbrace{h\nu}_m, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

energía básica del modo de oscilación con frecuencia  $\nu$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_n f(E_n) = \sum_{n=0}^{\infty} E_n c e^{-E_n/kT}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} n h \nu c e^{-n h \nu / kT}$$

$$= h \nu c \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\alpha n} \quad \alpha = \frac{h \nu}{kT}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\alpha n} = - \frac{d}{d\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n} = - \frac{d}{d\alpha} \frac{1}{(1 - e^{-\alpha})}$$

$$= \frac{1}{(1 - e^{-\alpha})^2} \frac{d}{d\alpha} (-e^{-\alpha}) = \frac{e^{-\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})^2}$$

Por otro lado  $C = 1 - e^{-\alpha}$  (demostrarlo)

$$\langle E \rangle = h\nu \frac{e^{-\alpha}}{1 - e^{-\alpha}} = \frac{h\nu}{e^{\alpha} - 1} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Algo nuevo: el valor medio energético ahora depende de  $\nu$ , o modo.

En términos de  $\lambda = \frac{c}{\nu} \Rightarrow \nu = \frac{c}{\lambda}$

$$\langle E \rangle(\lambda) = \frac{hc}{\lambda \left( e^{\frac{hc}{kT\lambda}} - 1 \right)}$$

Multiplicando por la cantidad de modos:  $n(\lambda) = \frac{8\pi}{\lambda^4}$

$$\frac{\rho(\lambda)}{T} = n(\lambda) \langle E \rangle(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left( e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1 \right)} \quad \text{Ley de Planck}$$

La constante de Planck,  $h$ , se ajusta para fitear el experimento.  $\rightarrow$  da perfecto!

## El espectro atómico

Se excita un gas con una descarga eléctrica y se estudia el espectro de radiación EM emitida.

Se observan líneas bien definidas, y no un espectro continuo como el emitido por los sólidos.






Espectro → huella digital de átomos!

## Espectro del hidrógeno

Es sencillo y se presta mejor para una modelización teórica.

Tiene varios grupos o "series" de líneas.

La serie en el visible es:

|              |   |          |         |
|--------------|---|----------|---------|
| $H_{\infty}$ |    | 3645,6   | casi UV |
| $H_{\delta}$ |    | 4101,7 Å |         |
| $H_{\gamma}$ |    | 4340,5 Å | violeta |
| $H_{\beta}$  |    | 4861,3 Å | azul    |
| $H_{\alpha}$ |  | 6562,8 Å | rojo    |

Fórmula empírica de Balmer (1885):

$$\lambda = 3646 \text{ \AA} \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

Funciona con precisión  $> 0,001$ .

Trabajando con números de onda.  $k = \frac{1}{\lambda}$

$$\Rightarrow k = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

Constante de Rydberg:

$$R_H = 109677,576 \pm 0,012 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_H = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hkc$$

$$= 6,63 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s} \cdot 3 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \times 1,097 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

$$= 2,18 \times 10^{-11} \text{ erg}$$

$$= 2,18 \times 10^{-11} \times \frac{1}{1,6 \times 10^{-12}} \text{ eV} = 13,6 \text{ eV}$$

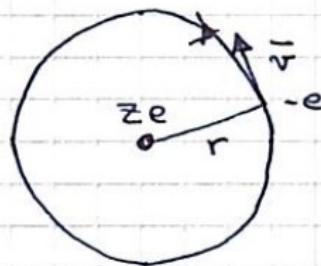
## Postulados de Bohr (1913)

1. Órbita circular, atracción Coulombiana, leyes de la mecánica clásica.
2. Momento angular orbital cuantizado:  $L = n\hbar$        $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
3. Órbita permitida  $\rightarrow$  sin radiación EM.  
 $\Rightarrow$  energía  $E$  constante.
4. Se emite radiación EM en transiciones entre estados con frecuencia  $\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$

## Consecuencias para el átomo de hidrógeno

Post. 1: Órbita circular clásica:

$$\frac{ze^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \Rightarrow ze^2 = mrv^2$$



Fuerza central  $\rightarrow L = \text{cte} = mvr$  }  $\Rightarrow mvr = nh \quad n=1,2,3,\dots$

Postulado 2:  $L = nh$

$$\Rightarrow v = \frac{nh}{mr}$$

$$\Rightarrow Ze^2 = mrv^2 = mr \frac{n^2 h^2}{m^2 r^2} = \frac{n^2 h^2}{mr}$$

$$\Rightarrow r_n = \frac{n^2 h^2}{mZe^2} \quad n=1,2,3,\dots \rightarrow \text{órbitas cuantizadas}$$

$$\Rightarrow v_n = \frac{Ze^2}{nh} \quad n=1,2,3,\dots$$

Energía de las órbitas

$$T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{Ze^2}{2r}$$

$$V = -\frac{Ze^2}{r}$$

$$E = T + V = -\frac{Ze^2}{2r}$$

$$\Rightarrow E_n = \frac{-ze^2 \cdot mze^2}{2n^2\hbar^2} = -\frac{mz^2e^4}{2n^2\hbar^2} \quad n=1,2,3,\dots$$

$$= -\frac{E_H}{n^2} \quad \text{si } z=1 \rightarrow E_H = 13,6 \text{ eV}$$

Las transiciones vistas en la espectroscopia tienen energías  $E_m - E_n = h\nu_{mn}$

Si  $n=1$ ,  $m>1$ .

$$h\nu_{m1} = -\frac{E_H}{m^2} + \frac{E_H}{1^2} = E_H \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad \begin{array}{l} \text{Serie de} \\ \text{Lyman} \\ \text{(ultravioleta)} \end{array}$$

Si  $n=2$ ,  $m>2$

$$h\nu_{m2} = E_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad \begin{array}{l} \text{Serie de Balmer} \\ \text{(visible)} \end{array}$$