

previa y tiene un cierto regustillo alquimista, no es menos cierto que sólo le corresponde a Proust el mérito del descubrimiento de la ley que lleva su nombre. Su determinación, su orgulloso y fecundo individualismo y su tremenda capacidad para filtrar la esencia de fenómenos tan complejos le llevaron a enfrentarse a las ideas que prevalecían en su entorno y a orientarse en la dirección correcta.

La importancia de la ley de Proust fue vital para el asentamiento de la teoría atómica de John Dalton (1766-1844). Éste último encontró unos años después de 1799, hacia 1803, su ley de las proporciones múltiples en la que estableció que "si dos elementos forman más de un compuesto, entonces una cantidad constante en peso de uno de ellos se une con cantidades variables del otro, encontrándose las últimas en una razón de pequeños números enteros". Aunque esta ley estaba contenida en los resultados de Proust, éste no la identificó, en parte por su manera de dar resultados, casi siempre como porcentajes, pero, sobre todo, porque carecía del esquema teórico apropiado para interpretar en toda su profundidad sus propios resultados. Los trabajadores de la Ciencia nunca deberíamos olvidar la observación de Einstein "siempre es la teoría (por burda que sea) la que decide lo que debe ser observado".

Tanto Proust como Dalton fueron muy afortunados por el hecho de que entonces no se identificaran y estudiaran los denominados bertóolidos, compuestos que surgen como resultado del intercambio dentro de una red cristalina de iones con tamaños y valencias similares. En estos compuestos las variaciones en su composición son pues naturales y no cabe duda de que la incipiente teoría atómica se habría visto muy comprometida por este posible hallazgo.

Al éxito de Proust frente a Berthollet puede atribuírsele, en parte, el abandono por sus contemporáneos de las profundas observaciones de

Berthollet sobre la influencia de las masas activas (actividades diríamos hoy) sobre la distribución de los productos de una reacción química. No obstante, las ideas de Berthollet sobre el equilibrio químico fueron rescatadas del olvido bastantes años más tarde (1832) por Jacques Thénard y Joseph-Louis Gay-Lussac, los cuáles las hicieron compatibles con la ley de Proust. Posteriormente, todos estos esfuerzos sirvieron para allanar el camino hacia la ley de acción de masas (desarrollada entre los años 1867 y 1879 y, cómo no, de controvertida paternidad) y así iluminar los inicios de la Química-Física como disciplina independiente (1887).

Nomenclatura antigua y su equivalencia moderna:

Hidrógeno sulfurado = H₂S
 Ácido carbónico = CO₂
 Ácido muriático = HCl

BIBLIOGRAFÍA

- J. L. Proust, J. Physique, de chemie et d'histoire naturelle, 59, 321-343 (1804).
- F. A. Cotton y G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada (Limusa, México, 1974).
- R. Gago y S. Mauskopf, Dynamis, I, 311-319 (1981)
- A. J. Ihde, The development of modern chemistry (Dover, New York, 1984).
- R. Gago, Cultivo y enseñanza de la Química en la España de principios del siglo XIX, en J.M. Sánchez-Ron (Ed.), Ciencia y sociedad en España: de la Ilustración a la guerra civil, pp. 129-142 (CSIC, Madrid, 1988).
- J. Read, From alchemy to chemistry (Dover, New York, 1995).
- I. Stengers, La afinidad ambigua: el sueño newtoniano de la Química del siglo XVIII, en M. Serres (Ed.), Historia de las Ciencias, pp. 337-361 (Cátedra, Madrid, 1998).
- W. H. Brock, Historia de la Química (Alianza, Madrid, 1998).

Luis M. Sesé Sánchez
 Depto. de Ciencias y Técnicas
 Fisicoquímicas

h/e: Planck, Einstein, Millikan,...

INTRODUCCIÓN

Ya se ha dicho en el apartado de efemérides que se cumple un siglo de la irrupción en la Ciencia de la constante h de Planck. A partir de las medidas experimentales de que se disponía en la época, el propio MAX PLANCK (1858-1947), utilizando su maravillosa fórmula de la emisión del cuerpo negro, determinó por primera vez el valor de esta constante universal del mundo microscópico. Buscando el máximo de la densidad espectral de energía u_λ :

$$u_\lambda = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{1}{e^x - 1}$$

$$\text{donde: } x = \frac{hc}{k\lambda T}$$

se llega a la conclusión de que en el máximo de la curva el exponente x ha de cumplir la siguiente ecuación, cualquiera que sea la temperatura a la que está irradiando el cuerpo negro:

$$e^x = \frac{5}{5-x}$$

Resuelta esta ecuación trascendente, el valor de x que la verifica es el siguiente: $x = 4,965$ 114.

Esto quiere decir que el producto de la longitud de onda λ_{max} , correspondiente al máximo de la curva, por la temperatura absoluta T ha de ser:

$$\lambda_{max} T = \frac{h}{k} \times 6,038 \times 10^7 \text{ m K}$$

De las medidas que realizaron Lummer y Pringsheim en 1899 para el cuerpo negro a 2320 K se obtiene el máximo para la siguiente longitud de onda: $\lambda_{max} = 1,263 \mu\text{m}$. Por lo tanto, se llega a la siguiente relación entre la constante h de Planck y la constante k de Boltzmann:

$$h = k \times 4,866 \times 10^{-11} \text{ (en S.I.)}$$

La misma curva de Planck permite obtener, por integración en todo el espectro, la energía total M que sale por unidad de tiempo de la superficie de un cuerpo negro: $M = \sigma T^4$, donde σ es la denominada constante de Stefan-Boltzmann, que en el modelo de emisión de Planck tiene la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3}$$

Las medidas experimentales de la época proporcionaban el siguiente valor para σ :

$$\sigma = 5,30 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$$

Esto permite establecer una nueva relación entre h y k :

$$h^{3/4} = k \times 9,62 \times 10^{-3} \text{ (en S.I.)}$$

Utilizando las dos relaciones existentes entre h y k , Planck obtuvo los siguientes valores de estas dos importantísimas constantes¹:

$$h = 6,55 \times 10^{-34} \text{ J s};$$

$$k = 1,46 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

Conocidas estas constantes a partir de la curva de emisión del cuerpo negro, Planck calculó también el número de Avogadro: $N = R/k$, donde $R = 8,31 \text{ J K}^{-1}$, encontrando que su valor era: $N = 6,17 \times 10^{23}$. Este resultado concordaba con el valor entonces conocido y a partir de él se podían determinar, además, la carga del electrón, utilizando el número de Faraday, y la masa atómica de muchos elementos químicos conociendo su átomo-gramo. Los resultados estaban muy de acuerdo con todo lo que se conocía en la época.

¹ Lo que atrajo a Planck de la nueva constante universal h por él introducida fueron sus dimensiones (ML^2T^{-1}), puesto que con ella, con la velocidad c de la luz en el vacío (de dimensiones LT^{-1}) y con la constante G de la gravitación universal ($\text{M}^{-1}\text{L}^3\text{T}^{-2}$), se podía constituir un sistema natural de unidades para la longitud, la masa y el tiempo. Es el denominado sistema de unidades de Planck.

Así, pues, el gran físico alemán lograba explicar la emisión del cuerpo negro con gran precisión, pero a costa de introducir su revolucionaria hipótesis. La mayoría de los físicos que entonces tuvieron conocimiento de estos hechos no dieron a la hipótesis de Planck sobre la cuantificación de la energía más que el valor de un mero artificio matemático para transformar una integral divergente en una serie convergente. Se debe a ALBERT EINSTEIN (1879-1955) el mérito de haber sido el primero en utilizar dicha hipótesis, reformándola y haciéndola todavía más revolucionaria, para interpretar otros fenómenos físicos de la interacción de la radiación con la materia.

EL SORPRENDENTE EFECTO FOTOELÉCTRICO

En el año 1905, Einstein publicó un famoso artículo² en el que interpretaba el efecto fotoeléctrico suponiendo que la energía luminosa estaba cuantificada. Era la hipótesis de Planck llevada hasta sus últimas consecuencias. Para éste último, la cuantificación de la energía luminosa se producía solamente en su interacción con los átomos. Para Einstein, las cosas pasaban como si la luz estuviera compuesta por un enjambre de "cuantos de energía ubicados en el espacio, que se mueven sin dividirse y solo pueden absorberse o generarse como un todo". Estos *corpúsculos*, que todavía no llamaba fotones³, podían chocar con los electrones de los átomos comunicándoles toda su energía, que era exactamente $h\nu$. De esta manera podía interpretar el famoso efecto fotoeléctrico, que había sido descubierto por HEINRICH HERTZ (1857-1894) y en el que ya habían

trabajado numerosos físicos de finales del siglo XIX. Veamos en qué consistía este fenómeno.

En 1887 el físico alemán Hertz descubrió el efecto fotoeléctrico al observar la acción de la luz ultravioleta sobre la descarga eléctrica que se producía entre los electrodos de su oscilador. Dos años más tarde, WILHELM HALLWACHS (1859-1922) demostró que al iluminar superficies metálicas se desprendían de ellas partículas cargadas negativamente. Un colega de Hertz, PHILIPP LENARD (1862-1947), determinó la relación carga/masa de estas partículas, demostrando que se trataba de electrones. Así pues, al incidir la luz sobre las superficies metálicas se arrancaban electrones de éstas. En esto consistía lo que denominaron *efecto fotoeléctrico*. Con un dispositivo como el esquematizado en la Figura 1, diversos experimentadores se dedicaron a estudiar las características de este espectacular efecto.

Dos electrodos metálicos, **1** y **2**, están encerrados en una ampolla de vidrio donde se ha hecho el vacío. Cuando sobre el electrodo **1** incide un haz de luz de frecuencia ν , se observa el paso de corriente eléctrica por el amperímetro **A**. Esto es debido a que salen electrones del electrodo **1**, viajan por el espacio vacío y alcanzan el electrodo **2**, cerrando el circuito a través de la resistencia R . El objetivo de la fuerza electromotriz \mathcal{E} de la pila es el de frenar a los electrones (su polo positivo se aplica al electrodo iluminado) para determinar la velocidad que llevan. Haciendo aumentar la resistencia R de manera continua, hacemos aumentar la diferencia de potencial V de frenado y se observa que la intensidad de corriente i que mide el amperímetro **A** disminuye, también de manera continua, hasta anularse para una diferencia de potencial V_0 . Esto quiere decir que al iluminar el electrodo con una intensidad luminosa I , salen de él electrones con diferentes velocidades v que tienen un límite máximo v_0 . Al aplicar una diferencia de potencial V entre los electrodos, los

² "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt", A. Einstein, *Annalen der Physik* (1905), cuya traducción nos ha sido facilitada por I. Cárdenas, a quien agradecemos la deferencia. En este artículo, Einstein interpretó no sólo el efecto fotoeléctrico sino otros fenómenos entonces inexplicables.

³ El término *fotón* fue acuñado años más tarde en 1926, por G.N. Lewis.

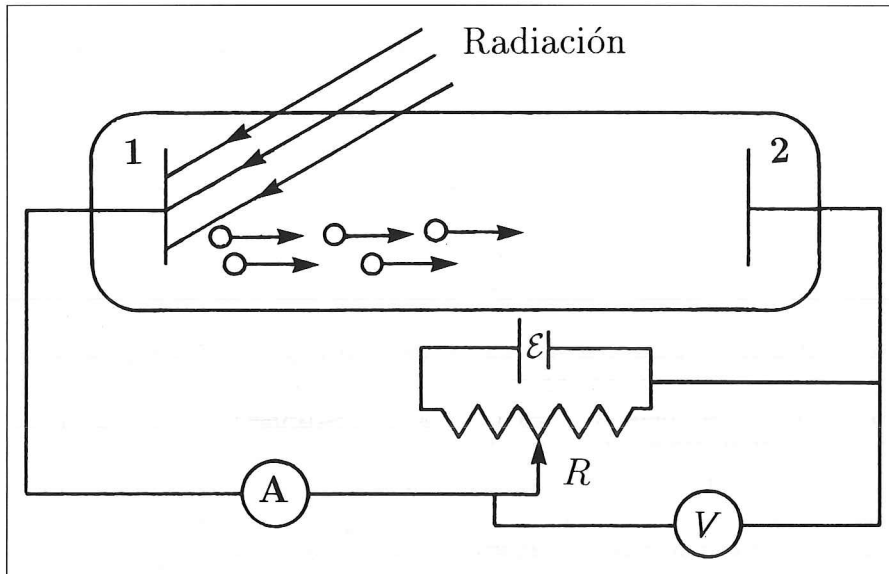


Figura 1. Esquema del dispositivo experimental para la observación del efecto fotoeléctrico.

electrones que llegan al electrodo 2 son aquellos que tienen una energía cinética superior al trabajo que han de realizar hasta alcanzarlo. Es decir, sólo llegan aquellos cuya velocidad v verifica la siguiente relación:

$$\frac{1}{2}mv^2 \geq eV$$

Como la corriente I se anula para $V = V_0$, los electrones tienen todos ellos una velocidad inferior o igual a la velocidad v_0 que viene dada por la siguiente expresión:

$$v_0 = \sqrt{\frac{2eV_0}{m}}$$

Diversos físicos trabajaron en el efecto fotoeléctrico, llegando a las siguientes conclusiones:

1. La intensidad i de la corriente producida es directamente proporcional a la intensidad I de la luz incidente.
2. La emisión de los electrones desde la superficie es instantánea, o al menos inferior al nanosegundo, como se demostraría años después.
3. Para un metal dado, la diferencia de potencial de frenado V_0 no depende de la intensidad de la luz incidente. Lenard com-

probó que esto se verificaba para una variación de dos órdenes de magnitud en la intensidad. Más tarde, hacia los años treinta, este rango se extendió hasta siete órdenes de magnitud.

4. Para un metal dado, la máxima energía cinética de los electrones aumenta de manera continua al hacerlo la frecuencia ν de la radiación incidente.
5. Por debajo de una frecuencia umbral ν_0 , que depende del metal, no se observa el efecto fotoeléctrico, aunque la intensidad de la luz I sea muy grande.

El primer punto podría explicarse en el marco de la Física Clásica, ya que el aumento de I representa un aumento en la energía absorbida por la superficie, lo que acarrearía un aumento en el número de electrones emitidos y, consecuentemente, en la intensidad i que mide el amperímetro.

El segundo punto ofrecía más dudas, porque los cálculos que se efectuaban en la época mostraban que debería existir un cierto retardo detectable en la aparición del fenómeno. Este retraso dependería de la intensidad luminosa y podría ser de algunas horas para intensidades del orden de 10^{-10} W/m². Sin embargo, con intensidades aún menores no se detectaba retraso alguno.

El tercer punto resultaba imposible de explicar en Física Clásica, ya que demostraba que la energía máxima alcanzada por los electrones no dependía de la amplitud de la onda electromagnética de la luz incidente, contrariamente a lo que se podía esperar. Al aumentar el campo eléctrico de la onda, debería aumentar la fuerza ejercida sobre las cargas eléctricas, lo que provocaría una mayor aceleración y una mayor velocidad final. Sin embargo, no sucedía así. Los electrones alcanzaban la misma velocidad máxima v_0 para cualquier valor de I , por pequeño que éste fuera. Como, por otra parte, al aumentar I aumenta la intensidad de corriente i , se puede concluir que al hacer aumentar la iluminación lo que provocamos es un número mayor de electrones expulsados de la superficie metálica, pero no aumentamos su energía cinética.

Los puntos cuarto y quinto proporcionaron a Einstein en 1905 la clave para la interpretación del fenómeno. Ampliando las ideas de los cuantos de Planck, supone que la luz actúa en esta interacción con la materia como si estuviera compuesta por corpúsculos que portan una energía $h\nu$, a los que se denomina *fotones*. Éstos, al incidir en el metal, *chocan* con los electrones comunicándoles toda su energía. Cada fotón lo hace con un sólo electrón, de manera que la energía $h\nu$ se invierte en sacar a éste del metal, rompiendo su enlace eléctrico, y en comunicarle una determinada velocidad. Los electrones superficiales son, como es lógico, los que necesitan menos energía para escapar y, consecuentemente, los que alcanzan la velocidad máxima v_0 para la frecuencia ν de la luz incidente. Einstein denominó Φ_0 a la energía necesaria para extraer los electrones de la superficie y supuso, como es lógico, que dependería de la naturaleza del metal. El balance energético que propuso es el siguiente:

$$h\nu = \frac{1}{2}mv_0^2 + \Phi_0$$

Para un metal dado, se encuentra una frecuencia mínima para la cual los electrones empiezan a salir de la superficie. Es la denominada *frecuencia umbral* ν_0 , que corresponde a los fotones $h\nu_0$ que tienen justo la energía suficiente para extraer un electrón de la superficie: $h\nu_0 = \Phi_0$.

Además de explicar perfectamente los puntos cuarto y quinto, esta teoría interpreta bien todas las demás características del efecto fotoeléctrico. En efecto: al producirse por cada fotón que llega un sólo electrón con una determinada velocidad, y al ser el número de fotones proporcional a la intensidad luminosa I , se explica perfectamente la proporcionalidad directa entre ésta y la intensidad de corriente i ; al tratarse de una interacción partícula a partícula (fotón-electrón), se puede comprender que el tiempo que tarda en producirse ésta no depende de la cantidad de fotones y electrones, sino de la naturaleza de la interacción, y que su orden de magnitud corresponda a los tiempos de la escala atómica (inferiores a 10^{-9} s); y, por último, para un metal dado (Φ_0 fijado), la velocidad v_0 que pueden alcanzar los electrones de la superficie sólo depende de $h\nu$, y no del número de fotones que llegue, lo que hace que el potencial V_0 de frenado sea independiente de la intensidad luminosa I , como demostró Lenard experimentalmente.

LA TENACIDAD DE MILLIKAN

Aunque la interpretación de Einstein era sencilla y elegante, ya hemos indicado que encontró mucha oposición en su época y el físico norteamericano ROBERT MILLIKAN (1868-1953) dedicó diez años de su vida a tratar de refutarla. No obstante, en 1916 publicó un minucioso trabajo en el que demostraba la exactitud de la fórmula propuesta por Einstein y comparaba este hallazgo con el de las ecuaciones de Maxwell. En sus propias palabras:

“Gasté diez años de mi vida probando la ecuación de Einstein de

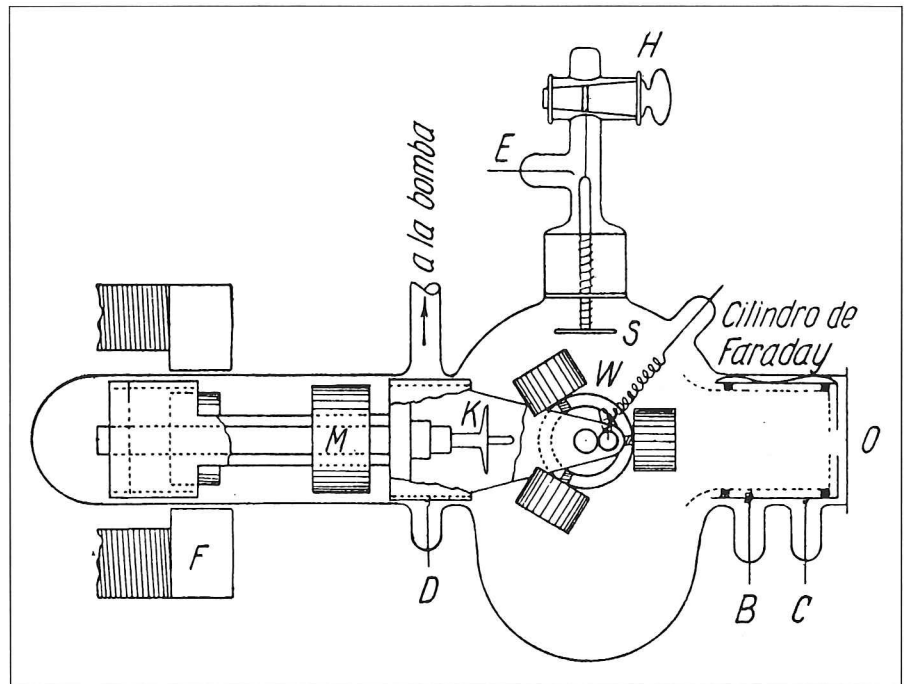


Figura 2. Esquema del dispositivo experimental utilizado por Millikan para estudiar el efecto fotoeléctrico.

1905 y, contrariamente a todas mis esperanzas, me vi forzado en 1915 a afirmar su verificación experimental no ambigua, a pesar de ser tan poco razonable, ya que parecía violar todo lo que sabíamos acerca de la interferencia de la luz.”

La fórmula de Einstein se puede escribir de la siguiente manera:

$$eV_0 = \frac{1}{2}mv_0^2 = h(\nu - \nu_0) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V_0 = \frac{h}{e}(\nu - \nu_0)$$

Si se representa el potencial retardador V_0 frente a la frecuencia ν de la radiación para cada metal, se deben obtener líneas rectas paralelas de pendiente h/e , que cortan al eje de frecuencias en la frecuencia umbral ν_0 . Veamos qué dispositivo utilizó Millikan para demostrar (o refutar, como pensaba al principio) esta correspondencia lineal entre la energía cinética comunicada a los electrones arrancados al metal (medida por medio del potencial de frenado V_0) y la energía $h\nu$ del fotón incidente.

En la Figura 2 se indica un esquema del dispositivo real emple-

ado por Millikan en el Ryerson Laboratory entre 1904 y 1915. Sobre una rueda W se instalaron tres cilindros (rayados en la figura) que habían sido obtenidos a partir del metal fundido que se quería estudiar⁴. En los estudios que habían realizado otros autores en los años precedentes se habían utilizado metales cuya frecuencia umbral estaba en la zona ultravioleta o muy próxima a ella. Debido a esto, las dificultades experimentales de la época hacían que solamente se dispusiera de datos referentes a la variación de V_0 con la frecuencia ν para valores de ésta muy próximos entre sí. Aunque los esfuerzos de los pocos defensores de la teoría de Einstein se afanaban en demostrar la linealidad entre V_0 y ν , presentando gráficas que parecían probar, dentro de los errores experimentales, su veracidad, los analistas más críticos, entre los que se encontraba ciertamente Millikan, argumentaban que era tan pequeño el rango de frecuencias considerado, que si se hacía la representación gráfica de V_0 frente a $\sqrt{\nu}$, también se obtenía

⁴ La fusión previa era necesaria con objeto de eliminar el mayor número de impurezas de las muestras.

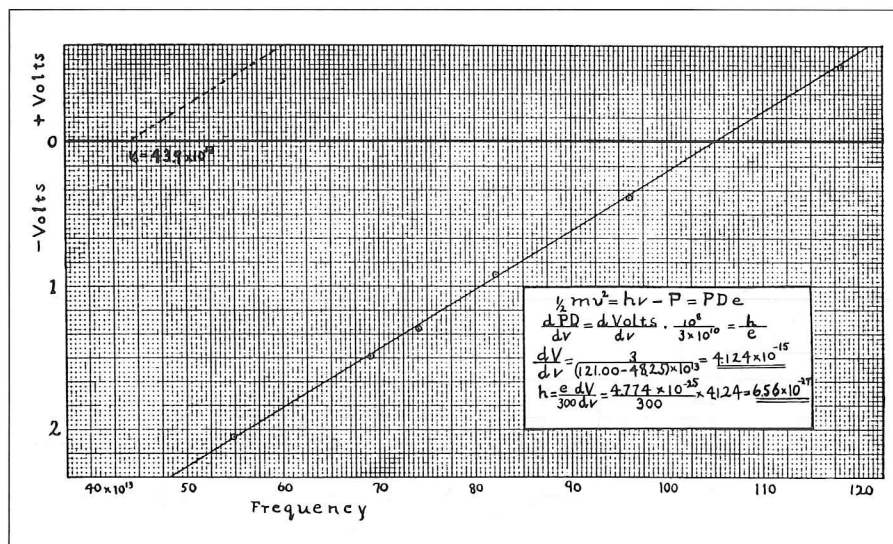


Figura 3. El efecto fotoeléctrico para el sodio: resultados de Millikan.

una línea recta (siempre dentro de los errores experimentales).

Por esta razón, Millikan se propuso utilizar metales tales como sodio, potasio y litio, que tenían una frecuencia umbral que se situaba en el espectro visible. Esto permitía experimentar con relativa facilidad, al menos en lo que a la fuente de luz se refiere, y obtener datos sobre un dominio de frecuencias aceptable⁵. Esta elección de los metales conllevaba una dificultad importante respecto a su manipulación en atmósfera ordinaria, ya que se oxidaban fácilmente, produciendo incluso deflagraciones. Debido a ello, Millikan tuvo que realizar su experimento en un vacío muy elevado. Esto le hizo hablar del dispositivo esquematizado en la Figura 2 como de una auténtica “sala de máquinas en el vacío”. En ella se hacía girar la rueda W desde el exterior con ayuda de un electroimán (no representado en la Figura 2). De esta manera se podía colocar el cilindro del metal en estudio frente a la cuchilla K, frente a la ventana O y frente al disco S. En la primera operación, la cuchilla, accionada por el electroimán F, producía un corte limpio sobre el disco de metal. Así se obtenía una super-

ficie “fresca” sobre la que irradiar. Para ello se colocaba ésta después frente a la ventana O, por la que penetraba la luz proveniente de una lámpara que atravesaba un monocromador (tampoco representados en la Figura 2). Se producía instantáneamente el efecto fotoeléctrico y los electrones salían disparados desde la superficie hasta alcanzar el cilindro de Faraday (en trazo punteado en el Figura 2), donde era detectada su presencia con ayuda de un electrómetro de cuadrantes (tampoco representado). Acto seguido, se le aplicaba a la superficie metálica en estudio un potencial positivo con respecto al cilindro de Faraday, ajustando su valor hasta que desaparecía la señal en el electrómetro de cuadrantes. De esta manera se podía conocer el potencial V_0 que frenaba totalmente los electrones⁶.

En la Figura 3 se muestra el resultado obtenido por Millikan para el sodio. El valor que se obtiene para la constante de Planck a partir de esta gráfica es $h = 6,56 \times 10^{-34}$ Js, que sólo difiere en un 1% del admitido en la actualidad.

La verificación experimental de la teoría de Einstein es concluyente.

Al interactuar la luz con la materia en el efecto fotoeléctrico lo hace en forma de fotones $h\nu$.

El número de observaciones que confirman el carácter corpuscular de la luz fue creciendo de año en año, extendiéndose a otro tipo de radiaciones electromagnéticas, tales como los rayos X.

La constante h se enseñoreó de la Física del microcosmos, apareciendo en todos sus fenómenos fundamentales. El fotón $h\nu$ pasó a formar parte del paisaje de la Física, llegando, en algunos casos, a constituirse en verdaderas señas de identidad de los físicos cuánticos. A este respecto, Heisenberg, hablando del grupo de jóvenes que trabajaban con Bohr y Franck en la creación de la Física Cuántica en los años veinte, cuenta una anécdota ilustrativa⁷.

“Otra vez habíamos ido juntos a las montañas del Hartz, en plan de esquí, probablemente con la intención de subir al Brocken. A la vuelta hacia Andreasberg se perdió uno del grupo, creo que Hanle. Le buscamos, no le encontrábamos y ya temíamos que estuviera herido o que se hubiese perdido en el bosque, cuando de pronto oímos, desde una parte bastante alejada del bosque, un voz quejumbrosa que gritaba: “ $h\nu$ ”. De inmediato supimos dónde buscar.”

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

Para más detalles consultar los siguientes libros:

- Electrones (+ y -), protones, fotones, neutrones y rayos cósmicos.* R.A. Millikan, Espasa-Calpe Argentina, S.A. (1944).
Física Atómica. Max Born, Espasa-Calpe Argentina, S.A. (1952).
Física Moderna. C. Castelfranchi, Gustavo Gili-Editor (Barcelona, 1932).

Manuel Yuste Llandres
 Depto. de Física de los Materiales

⁵ Del extremo rojo al extremo azul, la frecuencia ν de la luz duplica su valor, mientras que en los anteriores resultados experimentales la variación no llegaba al 10%.

⁶ Para un conocimiento completo era necesario medir la fuerza electromotriz de contacto entre la superficie en estudio y la superficie S de la Figura 2, fabricada con el mismo material que el cilindro de Faraday.

⁷ *Encuentros y conversaciones con Einstein y otros ensayos.* W. Heisenberg, Colección El Libro de Bolsillo de Alianza Editorial, Madrid (1979), pág. 51.