

Capítol 7

La llum i l'àtom

Índex

7 La llum i l'àtom	1
7.1 Introducció	3
7.2 L'estructura electrònica dels àtoms	6
7.2.1 Espectre de línies atòmiques	6
7.2.2 Radiació d'un cos negre	7
7.2.3 Efecte fotoelèctric i experiment de Rutherford	8
7.2.4 Àtom de Bohr	11
7.2.5 Hipòtesi de de Broglie i principi d'incertesa	12
7.2.6 Mecànica quàntica	12
7.3 L'àtom d'hidrogen	16
7.3.1 Números quàntics	16
7.4 Orbitals moleculars	17
7.5 Propietats periòdiques	19
7.6 Pigments i Color en Química	20
7.7 Exercicis	29
Bibliografia	30

7.1 Introducció

Aquest capítol tracta conceptes fonamentals com la mecànica quàntica, l'espectroscòpia i l'estructura atòmica, que són essencials per comprendre la interacció entre la llum i la matèria. el capítol es basa fortament en [2] però conté informació d'altres fonts.

La llum és una forma d'energia radiant, és a dir, energia que es pot transmetre pel buit. Tradicionalment, la llum es considera una combinació d'oscil·lacions perpendiculars dels camps elèctric i magnètic: l'anomenada teoria ondulatoria de Maxwell. Aquesta teoria explica molt bé fenòmens com la reflexió, refracció, difracció i interferència de la llum.

Unificació dels Camps Elèctric i Magnètic

La **Llei de la Inducció de Faraday**, segons la qual un objecte que experimenta un canvi en el flux magnètic rep una força electromotriu (fem) induïda. Faraday va proposar que els camps magnètics variables generen camps elèctrics.

$$\text{f.e.m.} = -N \frac{d\Phi_B}{dt}$$

Quan l'objecte és un conductor tancat, la f.e.m. induïx un corrent. La inducció del corrent recorda el comportament d'un camp elèctric, ja que els electrons són dirigits en una direcció determinada, paral·lela a l'orientació del camp elèctric.

Maxwell va ampliar la proposta de Faraday tot demostrant matemàticament que els camps elèctrics variables també generen camps magnètics. Això implicava que aquests dos fenòmens, fins aleshores considerats separats, havien de ser percebuts com una sola entitat: el **camp electromagnètic**.

Així doncs:

- Els camps elèctrics oscil·lants generen camps magnètics.
- Els camps magnètics oscil·lants generen camps elèctrics.

Per tant, una càrrega elèctrica en moviment genera un camp magnètic com a conseqüència del seu camp elèctric inherent.

Maxwell va utilitzar les seves **quatre equacions** per derivar dues noves equacions que descriuen els camps elèctrics i magnètics oscil·lants. Aquestes equacions tenien la forma característica d'una ona, i implicaven que:

- Els camps elèctric i magnètic estan en fase.
- Són perpendiculars entre si.
- Oscil·len en direccions perpendiculars a la direcció de propagació de l'ona.



Camp elèctric (E) i magnètic (B) en una ona electromagnètica

La teoria de l'electromagnetisme de Maxwell també establia la relació entre les ones electromagnètiques i les càrregues elèctriques. Va demostrar que una **càrrega oscil·lant** produeix un **camp elèctric variable**, que al seu torn genera un **camp magnètic variable**. Aquests dos camps es retroalimenten i continuen generant-se mútuament.

Quan aquesta càrrega oscil·lant es propaga en l'espai, el resultat és una **ona electromagnètica autoproduïda** (self-propagating), capaç de desplaçar-se pel buit a una velocitat c , la velocitat de la llum.

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$$

on:

- μ_0 és la permeabilitat magnètica del buit,
- ϵ_0 és la permittivitat elèctrica del buit.

Aquesta predicció va ser una de les grans fites de la física del segle XIX, ja que va demostrar que la llum és una ona electromagnètica.

Tanmateix, a principis del segle XX, aquesta teoria no podia explicar:

- Els espectres de línies dels elements,
- La radiació del cos negre,
- L'efecte fotoelèctric.

Per resoldre-ho, Max Planck, Albert Einstein i Niels Bohr van introduir el concepte de *fotó*, un paquet discret d'energia. L'energia d'un fotó és proporcional a la seva freqüència ν segons l'equació:

$$E = h\nu$$

on h és la constant de Planck.

Atès que la freqüència i la longitud d'ona λ estan relacionades per $\lambda\nu = c$, on c és la velocitat de la llum en el buit, podem reescriure l'energia com:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Això implica que com més petita és la longitud d'ona, més gran és l'energia del fotó.

La llum es classifica segons l'energia dels seus fotons dins l'espectre electromagnètic. Aquest espectre abasta més de 21 ordres de magnitud en unitats d'energia (electronvolts, eV).

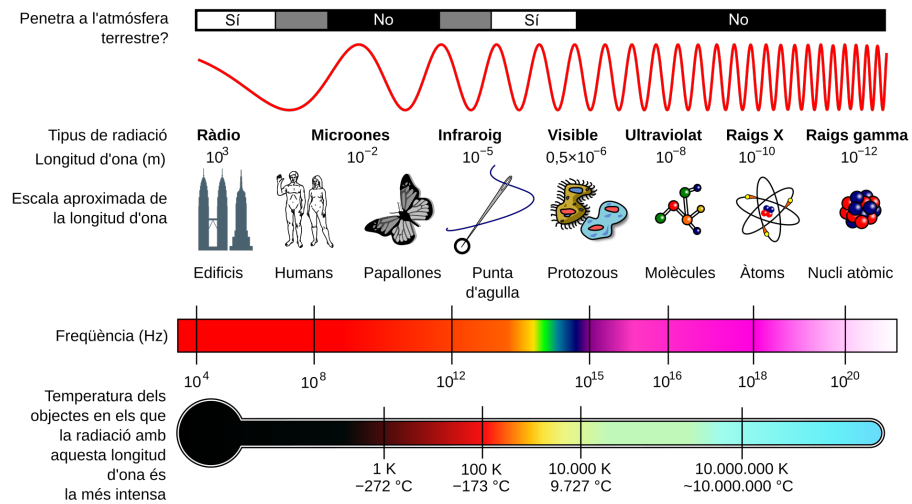


Figura 7.1: Espectre electromagnètic. Font: Wikipedia

Les formes més comunes d'energia radiant que arriben a la superfície terrestre són:

- La llum visible, amb longituds d'ona entre 400 nm (violeta) i 750 nm (vermell).
- Algunes formes de llum ultraviolada (UV), amb longituds d'ona entre 100 nm i 400 nm.

Quan la llum arriba a la matèria, pot ser:

- Refractada,
- Reflectida,
- Absorbida.

7.2 L'estructura electrònica dels àtoms

Des del punt de vista químic, ens interessa sobretot l'absorció. Aquesta es produeix principalment per excitació electrònica. Els electrons poden ser promociats d'un orbital de menor energia a un d'energia superior si absorbeixen un fotó amb energia suficient.

Aquest procés es pot estudiar mitjançant l'*espectroscòpia d'absorció*. Cada àtom o molècula té una configuració única d'energia orbital, cosa que permet identificar substàncies pel patró d'energia absorbida.

Els electrons excitats no romanen en aquest estat indefinidament. Hi ha tres possibles vies de relaxació:

1. **Relaxació tèrmica:** L'energia es transfereix a altres molècules com a energia cinètica, augmentant la temperatura del sistema.
2. **Relaxació radiativa:** L'electró retorna a l'estat fonamental emetent un nou fotó. Aquest fenomen és la base de l'*espectroscòpia d'emissió*.
3. **Reacció fotoquímica:** L'excitació provoca una reacció química, com una dissociació molecular o una reordenació atòmica.

Aquests processos són fonamentals tant per entendre com la llum pot degradar materials del teu cotxe (com plàstics, ceros o pintura) com per aplicar tècniques analítiques en química moderna.

7.2.1 Espectre de línies atòmiques

Les línies d'absorció i emissió es produeixen quan els electrons de l'àtom absorbeixen o emeten fotons. Els espectres atòmics són característics de cada element i es poden utilitzar per identificar substàncies desconegudes. Els espectres atòmics es poden classificar en tres tipus:

- **Espectre continu:** Els sòlids, els fluids i els gasos d'alta pressió emeten un espectre continu. En aquest espectre, les longituds d'ona estan contínuament distribuïdes.
- **Espectre de línies:** Els gasos calents de baixa densitat emeten un espectre de línies. En aquest espectre, les longituds d'ona són discretes i corresponen a transicions electròniques específiques.

- **Espectre d'absorció:** Quan la llum amb un espectre continu passa a través d'un gas fred de baixa densitat, els colors específics de la llum són absorbits, deixant línies fosques en un espectre d'absorció.

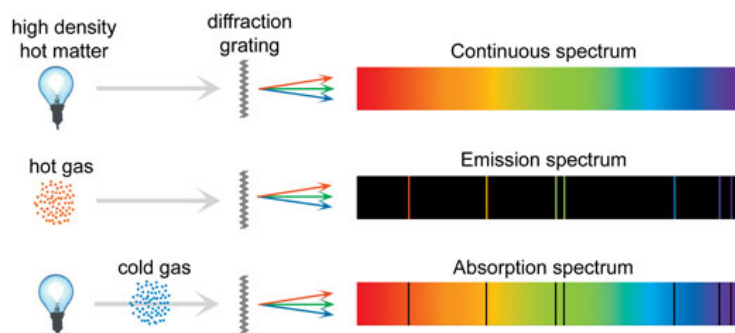


Figura 7.2: Els tres tipus d'espectres i els seus orígens. Els sòlids, els fluids i els gasos d'alta pressió emeten un espectre continu (a dalt). En la il·lustració del medi es mostra un gas calent de baixa densitat que emet un espectre de línies. Finalment, quan la llum amb un espectre continu passa a través d'un gas fred de baixa densitat, els colors específics de la llum són absorbits, deixant línies fosques en un espectre d'absorció (a baix). Font: https://projectes.xtec.cat/zenit/general/p03_ud01-1-lespectre-electromagnetic/

7.2.2 Radiació d'un cos negre

Un cos negre és un cos ideal que absorbeix tota la radiació que incideix sobre ell. La radiació d'un cos negre és la radiació electromagnètica emesa per un cos negre a una temperatura determinada. Aquesta radiació depèn de la temperatura i de la longitud d'ona, i es pot descriure mitjançant la llei de Planck.

- Rayleigh (Juny 1900): Radiació contínua $\lambda\nu = c$:

$$R(\nu) = \frac{2\pi kT}{c^2} \nu^2$$

- Planck (Octubre-Desembre 1900): Radiació en paquets $h\nu$ (*quantum*):

$$R(\nu) = \frac{c_1 \nu^3}{e^{c_2 \nu T} - 1} = \frac{2\pi h \nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

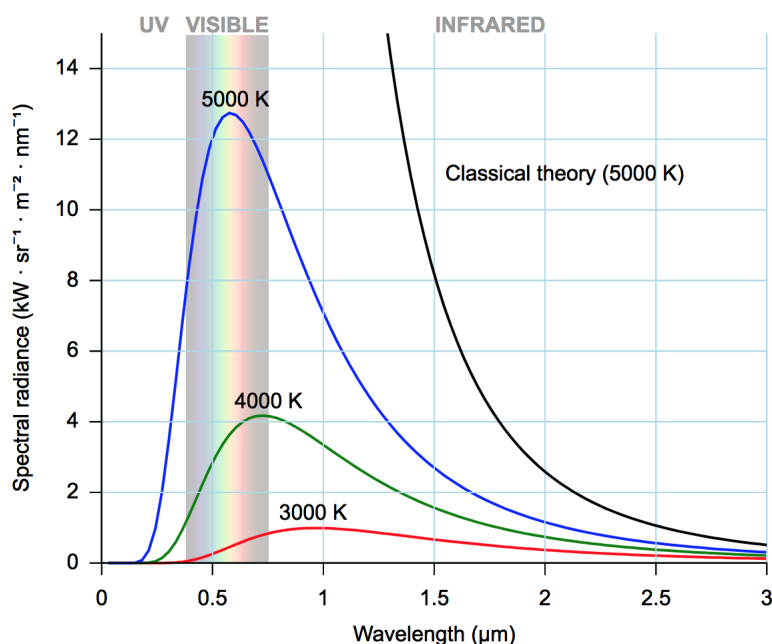


Figura 7.3: Distribució de freqüències de radiació emeses per un cos negre

7.2.3 Efecte fotoelèctric i experiment de Rutherford

L'efecte fotoelèctric és l'emissió d'electrons d'un material provocada per radiació electromagnètica com la llum ultraviolada. Aquests electrons s'anomenen *fotoelectrons*. Els resultats experimentals contradiuen l'electromagnetisme clàssic, el qual predeïa que la llum contínua transfereix energia de forma gradual als electrons fins que són alliberats. Segons aquesta teoria, la intensitat de la llum hauria d'afectar l'energia cinètica dels electrons emesos. Tanmateix, els experiments demostren que només s'emeten electrons si la llum supera una certa freqüència, independentment de la seva intensitat o durada.

Aquesta observació va portar Albert Einstein a proposar que la llum no es comporta només com una ona contínua, sinó com paquets discrets d'energia, més tard anomenats *photons* per Gilbert N. Lewis en una carta publicada el 18 de desembre de 1926 a la revista *Nature*.

- Lenard (Nobel 1905, raigs catòdics):
 - La freqüència llindar ν_0 d'emissió depèn de cada metall.
 - Més llum implica més electrons, però amb la mateixa energia cinètica.
 - Més freqüència de radiació implica més energia cinètica dels electrons.

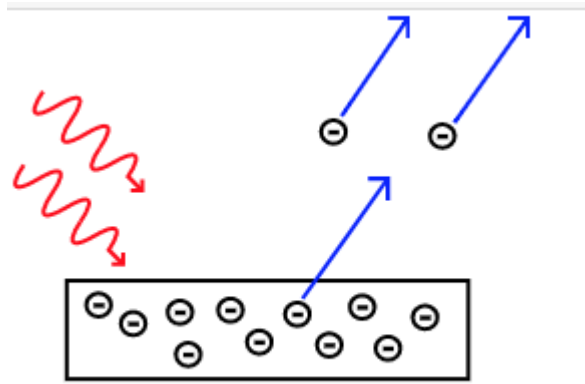


Figura 7.4: Efecte fotoelèctric

- Einstein (1905):

$$E_{\text{fotó}} = h\nu$$

$$h\nu = W + \frac{1}{2}mv^2$$

Aquí, W és l'energia mínima necessària per extreure un electró de la superfície del material. Es coneix com la funció de treball de la superfície.

Però per explicar-ho implicava introduir el concepte de dualitat ona-corpúscle.

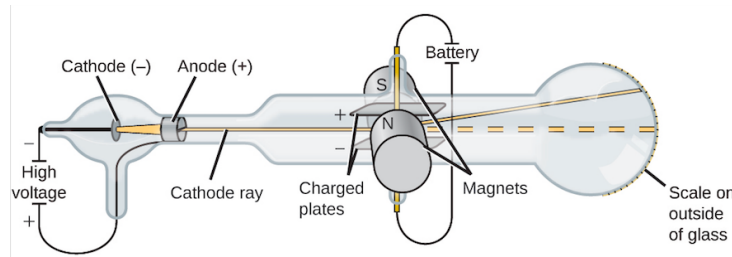


Figura 7.5: Un diagrama del tub de raigs catòdics de J.J. Thomson. El raig s'origina al càtode i passa a través d'una escletxa a l'ànode. El raig catòdic es desvia lluny de la placa elèctrica carregada negativament i cap a la placa elèctrica carregada positivament. La quantitat amb què el raig es desviava per un camp magnètic va ajudar Thomson a determinar la relació massa-càrrega de les partícules. Font: Khan academy

Des dels experiments de Thomson amb raigs catòdics (1897) i Milikan (1909) es sabia que els àtoms estaven formats per càrregues positives i negatives, però es

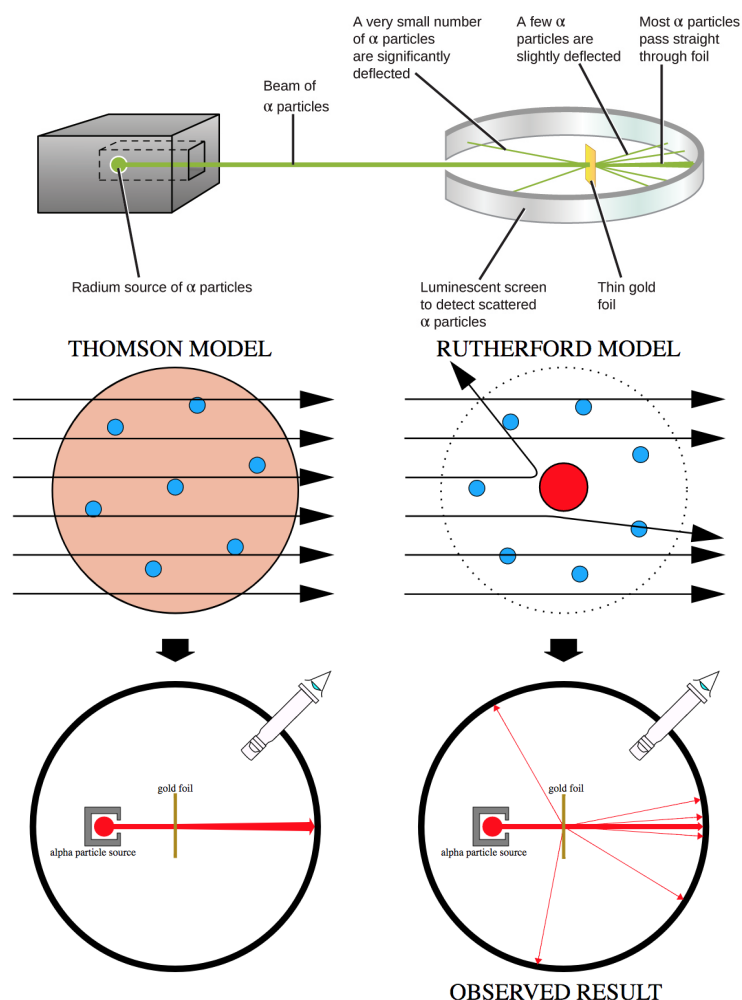


Figura 7.6: A dalt, l'experiment de Rutherford. Al mig i abaix, la interpretació dels resultats: La figura de l'esquerra mostra com haurien de travessar una placa metàl·lica partícules α segons el model de Thomson, A la dreta de la figura apareix l'explicació del comportament experimental real segons el model de Rutherford.

pensava que tenien forma esfèrica amb els electrons al seu interior. Rutherford (1911) va mostrar que l'àtom no podia ser una esfera uniforme com la predita. Va mostrar que fent impactar partícules α (nuclis d'àtoms d'heli; per tant, amb càrrega +2 i massa 4) sobre una placa fina de metall es produïa ampla difracció d'un nombre petit de partícules i n'hi havia moltíssimes que travessaven la placa sense cap desviació o ben poca. Això implicava que els àtoms havien d'estar

formats per una massa central altament carregada positivament i havien de tenir un volum molt més gran per tal que les partícules majoritàriament travessessin la placa (Figura 7.6)¹.

7.2.4 Àtom de Bohr

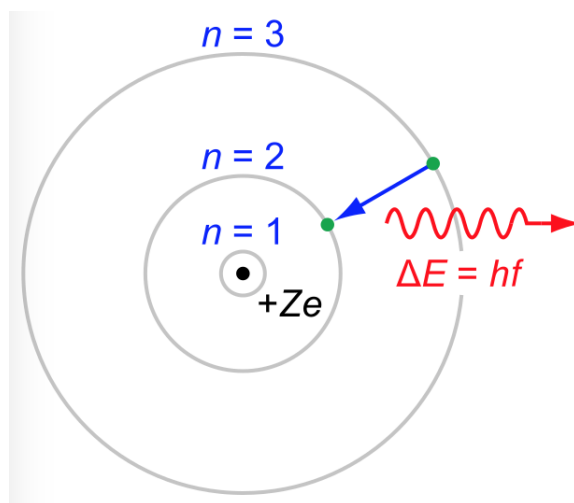


Figura 7.7: Model de l'àtom de Bohr

- Balmer, Rydberg (1885-1910); freqüències espectrals per a l'àtom d'hidrogen:

$$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_b^2} - \frac{1}{n_a^2} \right) \quad (7.1)$$

$$n_b = 1, 2, 3, \dots; n_a = 2, 3, 4, \dots; n_a > n_b$$

on $R=109677.6 \text{ cm}^{-1}$.

- Bohr (1913):
 1. estats estacionaris de l'àtom d'H
 2. un estat estacionari no emet energia electromagnètica
 3. l'emissió entre estats és igual a un fotó: $E_a - E_b = h\nu$.

¹https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Geiger-Marsden_experiment_expectation_and_result.svg

A partir de l'Eq. 7.1 i aquest resultat, es pot veure que l'energia dels estats estacionaris del H ve donada per $E = -Rhc/n^2$ amb $n = 1, 2, 3, \dots$. I va afegir dos postulats més al seu model:

1. l'electró de l'estat estacionari es mou en un cercle de radi determinat
2. hi ha una relació entre el radi d'aquestes òrbites i la seva energia

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

A partir d'aquí, va deduir una energia per a cada nivell d'energia:

$$E = \frac{-2\pi^2 me^4}{h^2 n^2}$$

i $R = \frac{-2\pi^2 me^4}{h^3 c}$. El resultat concorda amb l'experiment i dona els nivells correctes de les energies de l'àtom de Bohr, però els dos darrers postulats són totalment falsos i va ser el 1926 quan Schrödinger va formular la seva equació de la mecànica quàntica que superava el model de Bohr.

7.2.5 Hipòtesi de de Broglie i principi d'incertesa

El 1923, de Broglie va formular la hipòtesi de que la matèria, com la llum, també tenia naturalesa dual ona-corpúscle. Això explicaria el rerefons del model de Bohr: els electrons mostren nivells d'energia quantitzats. En el cas de la llum, Einstein havia arribat a que la relació entre la longitud d'ona i la massa d'un fotó era $\lambda = h/mc$. De Broglie va aplicar el mateix raonament a una partícula de massa m i velocitat v : $\lambda = h/mv$.

A partir de considerar aquesta hipòtesi i la natura dual de les partícules, es pot arribar a veure que el producte de les incerteses en el càlcul de la posició i el moment lineal estan relacionades per $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi}$, o principi d'incertesa de Heisenberg (1927).

7.2.6 Mecànica quàntica

Descrita per Heisenberg, Born i Jordan (1925) i per Schrödinger (1926).

La mecànica clàssica és determinista, mentre que la quàntica és probabilística (pel principi d'incertesa de Heisenberg). L'estat d'un sistema es determina per la seva funció d'estat Ψ , que és una funció de les coordenades de les partícules i del temps:

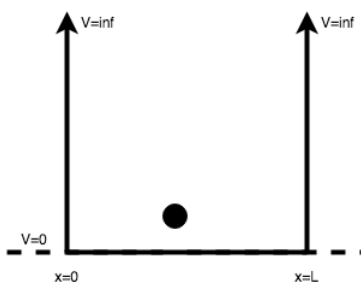


Figura 7.8: Partícula en una caixa unidimensional de potencial $V = 0$ entre $x = 0$ i $x = L$ i $V = \infty$ en qualsevol altre posició

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2} \right) - \quad (7.2)$$

$$\dots - \frac{\hbar^2}{2m_n} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_n^2} \right) + V\Psi \quad (7.3)$$

on $\hbar = h/2\pi$, $i = \sqrt{-1}$, m_1, \dots, m_n són les masses de les n partícules de coordenades x_i, y_i, z_i i V és l'energia potencial del sistema.

El que ens interessa ara mateix és saber que la funció d'estat ens informa sobre l'estat del sistema. A partir d'ella ho podem saber tot del sistema. El problema és trobar-la...

Per fer un cas senzill pensem en un sistema en el què l'energia potencial sigui independent del temps, com succeeix en un àtom o una molècula aïllats. En aquest cas, l'equació es redueix a (per a una sola partícula)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

on ψ és la funció d'ona del sistema.

Partícula en una caixa

Un dels sistemes més simples per als quals l'Eq. 7.2.6 es pot solucionar és el cas d'una partícula en una caixa unidimensional de parets infranquejables i impenetrables. Considerem una partícula de massa m que es mou amb una energia E positiva al llarg de l'eix X entre $x = 0$ i $x = L$ (Figura 7.8). A partir de l'Eq. 7.2.6 obtenim, per a aquest sistema:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi(x) = E\psi$$

Ens adonem que per a la regió $0 \leq x \leq L$, on $V = 0$, podem escriure:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi$$

Com sabem, la segona derivada d'una funció ψ ens dona informació qualitativa sobre la seva corbatura. En aquest cas veiem que quan la ψ sigui negativa la seva corbatura serà positiva, i a l'inrevés. La funció $\sin(x)$ és un exemple d'aquest tipus de funció. De fet, $\psi = A \sin(bx)$ és una solució de l'Eq. 7.2.6. Si la substituïm a l'equació:

$$\begin{aligned}\psi &= A \sin bx \\ \frac{d\psi}{dx} &= bA \cos bx \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} &= -b^2 A \sin bx = -b^2\psi\end{aligned}$$

Per tant, $\psi = A \sin\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} x$. Fixem-nos que l'energia fins ara no està quantitzada, ja que no hem "tancat" la partícula restringint-la, encara, a cap valor, sinó que és un valor qualsevol positiu. Si ara tenim en compte que aquesta partícula no és lliure de moure's sinó que està tancada entre les parets $x = 0$ i $x = L$ la situació canvia. Així, en tant que el quadrat de la funció d'ona es fa zero quan la probabilitat de trobar una partícula en un punt determinat és zero, i tenint en compte que la funció ψ ha de ser contínua en tots els punts, és fàcil adonar-se que $\psi(x = 0) = 0$ i $\psi(x = L) = 0$, que corresponen a les condicions límits del problema amb què ens enfrontem. La primera condició s'acompleix de forma automàtica si substituïm $x = 0$ a l'Eq. 7.4. La segona condició, però, només s'acompleix si $\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} L = n\pi$, amb $n = 1, 2, 3, \dots$. Els valors d' E que compleixen aquesta condició són

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

que representen els valors permesos (quantitzats) d'energia, corresponents a funcions d'ona del tipus:

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{2mE_n}{\hbar^2}\right)^{1/2} x = A \sin \frac{n\pi x}{L}$$

Finalment, podem trobar A tenint en compte que la probabilitat total de trobar la partícula en tot l'espai accessible $x \in [0, L]$ és igual a 1. Fent $\int_0^L \psi_n^2 dx = 1$ trobem que $A = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}$. Per tant, finalment, els resultats de

l'energia i la funció d'ona d'una partícula en una caixa són:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (7.4)$$

$$\psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (7.5)$$

La Figura 7.9 mostra la forma de la funció d'ona per als primers nivells de quantització de l'energia. [wiki:PB]

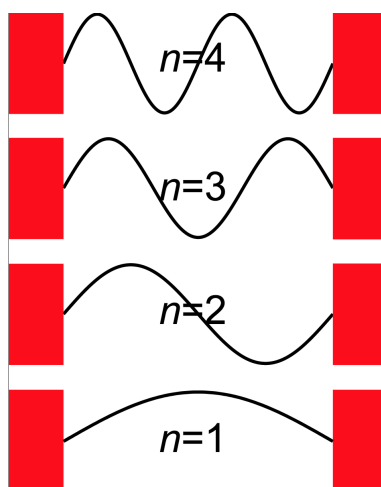


Figura 7.9: Funcions d'ona corresponents als primers nivells d'energia d'una partícula en una caixa unidimensional.

De l'exemple de la partícula en una caixa podem extreure'n conceptes generals que ens serviran més endavant:

- Els nivells d'energia quantitzats només apareixen si confinem la partícula entre dos extrems de potencial infinit. Sempre que tinguem moviments confinats o periòdics, apareixerà quantització, com en la rotació d'una molècula.
- A mesura que augmenta la massa de la partícula o disminueix l'espai en el que aquesta està confinada, la distància entre les energies de quantització es fa menor.
- El fet que la funció d'ona passi de valors positius a negatius implica que hi ha punts en els quals el seu valor és zero (i que anomenem *nodes*). En aquests punts, el seu quadrat també serà zero, i per tant la probabilitat de trobar-hi la partícula serà nul·la.

7.3 L'àtom d'hidrogen

7.3.1 Números quàntics

Estudiar l'àtom d'hidrògen, l'exemple més simple possible, ens permetrà comprendre la base de l'enllaç químic entre àtoms. L'aplicació de l'equació de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \quad (7.6)$$

a aquest àtom dona resultats que estan d'acord amb les dades experimentals que se'n tenen. L'equació de Schrödinger té la virtut de no necessitar postular els números que descriuen la quantització de l'energia, com succeïa en el model de Bohr. A partir d'aquesta equació, els números de la quantització de l'energia sorgeixen de forma natural en solucionar-la. En el cas de l'àtom d'hidroègn, els números quàntics que sorgeixen són:

Número quàntic principal, n Determina les energies accessibles per l'àtom d'hidrogen o per qualsevol altre àtom d'un sol electró i càrrega nuclear Z :

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 h^2}$$

$n = 1, 2, 3 \dots$. Aquest resultat s'obté de la resolució de l'Eq. 7.6 i és el mateix que va trobar Bohr en el seu model. Cal fixar-se que l'energia en un àtom d'hidrogen o en qualsevol àtom en el qual només hi hagi un electró només depèn del número atòmic n .

Número quàntic del moment angular, l En estar relacionat amb el moment angular de l'electró, també ho està amb la seva energia cinètica i, per tant, és lògic que estigui limitat pel valor de n (que expressa els nivells permesos d'energia total). $l = 0, 1, \dots, n - 1$.

Número quàntic magnètic, m_l Pel fet que un electró amb un determinat moment angular pot ser considerat com un corrent elèctric que circula en un anell, pot generar un camp magnètic associat a aquest corrent. Aquest camp magnètic, pel fet d'estar associat al moment angular, estarà limitat al valor d' l : $m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, 1, \dots, l - 1, l$.

Número quàntic d'spin, m_s Mostra la propietat magnètica intrínseca de l'electró i la possibilitat de girar sobre el seu eix en un sentit o un altre: $m_s = \{+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}$.

Taula 7.1: Números quàntics i orbitals [3]

n	l	Orbital	m_l	m_s	combinacions
1	0	1s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
2	0	2s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
2	1	2p	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6
3	0	3s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
3	1	3p	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6
3	2	3d	+2, +1, 0, -1, -2	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	10
4	0	4s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
4	1	4p	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6
4	2	4d	+2, +1, 0, -1, -2	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	10
4	3	4f	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	14

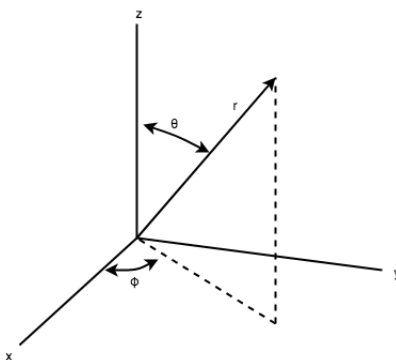


Figura 7.10: Coordenades esfèriques.

7.4 Orbitals moleculars

El nivell d'energia n determina les possibilitats dels altres números. Per exemple, en l'estat fonamental, l'àtom d'hidrogen pot tenir les combinacions de $\{n, l, m_l, m_s\}$ $\{1, 0, 0, +\frac{1}{2}\}$ i $\{1, 0, 0, -\frac{1}{2}\}$. De la mateixa manera, podem pensar en els estats excitats de l'àtom d'hidrogen considerant altres valors dels números quàntics, de manera que anem determinant els diversos orbitals (verue Taula 7.1).

Per a un interessant i complet resum d'aquest capítol, ves a [1].

A partir de la probabilitat de trobar un electró en un punt de l'espai, que ve donat per $\|\psi^2\| = 1$ podem trobar la forma de les regions que ocuparà per a cada orbital (per analogia a les òrbites del model de Bohr). Si les expressem en coordenades esfèriques (Figura 7.10) les funcions d'ona corresponents a cada

orbital es poden expressar com a producte d'una part angular χ i una radial R (veure Taula 7.2).

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)\chi_{l,m}(\theta, \phi) = R(r)\chi(\theta, \phi) \quad (7.7)$$

Taula 7.2: Part radial i part angular de les funcions d'ona de l'àtom d'hidrogen [3]. $a = 0$ és el radi de Bohr, $0.529 \times 10^{-10}\text{m}$.

$\chi(\theta, \phi)$	$R(r)$
$\chi(s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$R(1s) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma/2}$
$\chi(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$	$R(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma)e^{-\sigma/2}$
$\chi(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$	$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
$\chi(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$	
$\chi(d_{z^2}) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$	$R(3s) = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 6\sigma + \sigma^2)e^{-\sigma/2}$
$\chi(d_{xz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$	$R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma(4 - \sigma)\sigma e^{-\sigma/2}$
$\chi(d_{yz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$	$R(3d) = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/2}$
$\chi(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	
$\chi(d_{xy}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$	
$\sigma = \frac{2Zr}{na_0}; a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2}$	

A partir de la Taula 7.2 es poden obtenir les funcions d'ona de tots els orbitals de l'àtom d'hidrogen. Per exemple, per a l'orbital 1s tenim:

$$\psi(1s) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

i dóna una probabilitat de trobar l'electró a una distància r de

$$\psi^2(1s) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{2Zr/a_0}$$

que mostra com, en un orbital 1s, la màxima probabilitat de trobar l'electró es dóna a prop del nucli, i és independent de l'angle.

Com a norma, el número de nodes que podem trobar és $n - 1 - l$. En afegit, i per entendre millor la distribució electrònica, podem pensar en la densitat de probabilitat radial. Aquesta es calcula trobant, a partir de la integració de l'expressió 7.7, la probabilitat de trobar l'electró en un àtom hidrogenoide (un sol electró), a una distància r del nucli entre r i $r + dr$, amb un angle θ entre θ i $\theta + d\theta$, i un angle ϕ entre ϕ i $\phi + d\phi$:

$$|\psi(r, \theta, \phi)|d\tau = [R(r)]^2 [\chi(\theta, \phi)]^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

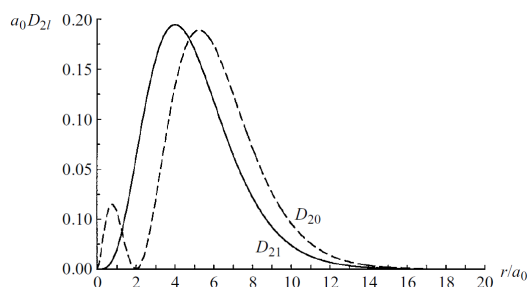


Figura 7.11: Funció de distribució radial $D(r)$ per a les funcions 2s i 2p

Integrant per als angles trobem la distribució radial:

$$D(r)dr = r^2[R(r)]^2 dr \underbrace{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} [\chi(\theta, \phi)]^2 \sin \theta dr d\theta d\phi}_{=1} = r^2[R(r)]^2 dr$$

Per a cada combinació de números quàntics tenim resultats diferents (veure <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hydwf.html> i Figura ??).

Això ens permetrà entendre, entre altres efectes, la manera en què els complexos organometàl·lics es formen (Figura ??).

7.5 Propietats periòdiques

Quan analitzem els orbitals de l'àtom d'hidrogen (o d'àtoms hidrogenoïdes, amb un sol electró), i en tant que la seva energia només depèn del número quàntic principal n , diem que són degenerats. En el cas d'àtoms polieletrònics, l'apantallament dels electrons interns fa que aquesta degeneració desaparegui. En realitat, el que succeeix és que l'aproximació de parlar d'orbitals atòmics com en el cas de l'hidrogen ja no és vàlida i és només una aproximació, en tant que l'equació d'Schrödinger ja no es pot resoldre en aquests àtoms. Sigui com sigui, la Figura 7.12 mostra l'efecte en l'energia dels orbitals atòmics de tenir més d'un electró en l'àtom.

El principi d'exclusió de Pauli determina que no hi poden haver dos electrons amb els mateixos números quàntics. Per tant, a cada orbital atòmic només hi poden haver dos electrons, amb $m_s = 1/2$ i $m_s = -1/2$.

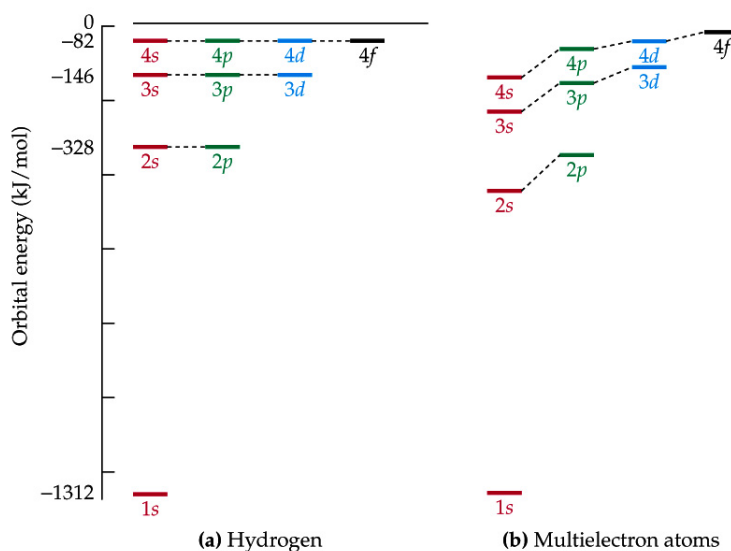


Figura 7.12: Degeneració dels orbitals de l'àtom d'hidrogen i d'àtoms polieletrònics

7.6 Pigments i Color en Química

Per entendre la química que dóna color a la pintura del teu cotxe, primer hem d'entendre què fa que “veiem” el cotxe en primer lloc. Per veure un cotxe i notar que és “vermell”, els fotons de llum han d'interactuar amb el cotxe d'alguna manera i arribar als nostres ulls. Sabem que el cotxe no genera cap fotó per si sol (suposant que no té els fars encesos); en cas contrari, sempre podríem veure el cotxe en color fins i tot quan és fosc. Això vol dir que els fotons que detectem amb els ulls provenen de la nostra principal font de fotons durant el dia: el Sol.

Si recordem que la llum pot ser refractada, reflectida o absorbida per la matèria, el fet que veiem el cotxe durant el dia vol dir que la llum solar s'està reflectint a la superfície del cotxe i arriba als nostres ulls. La llum solar es diu llum blanca perquè està composta per una banda contínua d'energies que abasten completament l'espectre de llum visible, així com regions d'energia més alta i més baixa de l'espectre electromagnètic. Un simple prisma pot demostrar-ho separant la llum blanca en els seus colors individuals.

Per tant, la llum visible del Sol que arriba al cotxe conté fotons de tots els colors, però els nostres ulls només veuen fotons vermells quan mirem el cotxe, cosa que implica que el cotxe només està reflectint els fotons vermells (vegeu Figura 7.1). Què passa amb els altres fotons de colors? La resposta es troba en una altra interacció llum-matèria coneguda com absorció. Alguna cosa a la superfície del

1A								8A
H -73								He >0
	2A	3A	4A	5A	6A	7A		
Li -60	Be >0	B -27	C -122	N >0	O -141	F -328	Ne >0	
Na -53	Mg >0	Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar >0	
K -48	Ca -2	Ga -30	Ge -119	As -78	Se -195	Br -325	Kr >0	
Rb -47	Sr -5	In -30	Sn -107	Sb -103	Te -190	I -295	Xe >0	

Figura 7.13: Afinitat electrònica de diversos elements de la taula periòdica

cotxe ha d'estar absorbint els altres colors de llum, i només els fotons vermells sobrants viatgen des de la superfície del cotxe fins als nostres ulls.

Anomenem **pigments** les substàncies a la superfície del cotxe que absorbeixen fotons específics i **cromòfors** els grups funcionals crítics que absorbeixen llum. Els pigments són compostos químics que tenen l'estructura electrònica adequada per absorbir llum de longituds d'ona específiques, permetent que la superfície reflecteixi els fotons restants cap als nostres ulls.

Per exemple, si el cotxe sembla vermell, les molècules de pigment han d'estar absorbint tots els fotons de llum violeta, blava, verda i groga. Podem demostrar que això està relacionat amb l'estructura electrònica del pigment explorant més a fons les idees presentades a la Secció 7.1. Allà s'indicava que l'absorció de llum visible provoca l'excitació dels electrons, però com ho sabem?

Niels Bohr ho va demostrar en la seva anàlisi de l'espectre de línies atòmiques a principis del segle XX. Va demostrar que les línies violeta, blava i vermella de l'espectre d'emissió de l'hidrogen resulten del descens dels electrons des d'òrbites d'energia superior fins a la segona òrbita més alta.

La seva feina utilitzava un número especial anomenat n , un nombre quàntic que indica l'ordre dels orbitals segons la seva energia, amb n baix associat a orbitals de baixa energia i n alt a orbitals d'alta energia. Si apliquem la seva equació clau i la fórmula de Planck-Einstein per explorar l'energia necessària perquè un electró salti de l'orbital $n = 2$ a $n = 3$ d'un àtom d'hidrogen, trobem que l'energia requerida és equivalent a la de la llum vermella de 657 nm:

$$E = -R_H \left(\frac{1}{n_{\text{final}}^2} - \frac{1}{n_{\text{inicial}}^2} \right)$$

on R_H és la constant de Rydberg per a l'hidrogen. Aquesta constant és igual a $2,178 \times 10^{-18}$ J i es pot utilitzar per calcular l'energia de qualsevol transició electrònica en un àtom d'hidrogen.

Per una transició de $n = 2$ a $n = 3$:

$$E = 3,025 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Utilitzant la relació de Planck-Einstein:

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(6,626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{3,025 \times 10^{-19} \text{ J}} = 657 \text{ nm}$$

Això correspon a llum vermella. Si es fan molts càlculs d'energia de transicions electròniques, es comprova que molts tenen lloc en el rang dels 10^{-19} J, el qual situa l'energia necessària dins o molt a prop de l'espectre de llum visible.

Figura 7.1 (vegeu inserció en color). La llum blanca, que conté totes les energies de fotons, incideix sobre el cotxe, però només els fotons vermells es reflecteixen cap als ulls. Les ones de llum a la imatge corresponen al blau (longitud d'ona més curta), verd (intermèdia) i vermell (més llarga).

Atès que les prediccions de Bohr coincidien amb les longituds d'ona observades experimentalment a l'espectre d'emissió de l'hidrogen, això va confirmar que les transicions electròniques entre nivells orbitals discrets són responsables de l'espectre d'emissió i absorció de l'hidrogen. Per tant, un pigment vermell ha de contenir parts de l'estructura electrònica que absorbeixin llum en el rang de 400–600 nm, deixant només el vermell.

Moltes estructures químiques orgàniques poden generar color. Les molècules conjugades tenen electrons π deslocalitzats que poden absorbir fotons de llum visible. Modificant la longitud de la cadena conjugada de carbonis i/o afegint anells aromàtics, es pot canviar la longitud d'ona de llum absorbida.

En general:

- Com més llarga és la cadena conjugada, més llarga és la longitud d'ona absorbida.

- Els grups funcionals amb N (imine, azo, nitro), O (hidroxil, carboxil), S, o halògens també poden modificar l'absorció.

Aquests grups solen ser més electronegatius que C i H, cosa que fa que atraguin densitat electrònica cap a ells. Això permet modificar la forma i energia dels orbitals moleculars. Quan aquests orbitals arriben a una separació energètica adequada que produeix un color estable i resistent a la degradació fotoquímica (vegeu Secció 7.3), tenim un pigment funcional.

Diverses famílies de compostos es fan servir en la indústria de pintures d'automòbil:

- **Ftalocianines:** blau a verd groguenc, segons la substitució de clor.
- **Benzimidazolones:** verd a ataronjat, segons les substitucions.
- **Tioíndigos:** porpra a blau.
- **Azometines, flavantrones, isoindolines:** vermell i groc.

El coneixement industrial i les prediccions de química computacional es poden usar per determinar o ajustar el color d'una molècula. Una anàlisi completa dels pigments orgànics per a automoció es pot trobar al text de Herbst i Hunger.*

Una altra categoria de pigments són els **pigments inorgànics**, aquells que no contenen àtoms de carboni però absorbeixen selectivament una fracció de la llum visible. La major part de la matèria terrestre són minerals inorgànics, principalment òxids de metalls.

Els pigments inorgànics acostumen a estar formats per òxids cristal·lins i sals de metalls de transició pesants, amb orbitals *d* disponibles (metalls a partir de la tercera fila de la taula periòdica). Aquests pigments sovint contenen més d'un metall diferent.

Els tipus de transicions electròniques responsables de l'absorció de llum visible inclouen:

- Excitació a orbitals *d* buits.
- Reaccions de transferència de càrrega que alteren l'estat d'oxidació del metall.

En certs entorns de coordinació, es produeix una separació energètica entre orbitals *d* deguda a la simetria del conjunt metàl·lic. Aquesta separació pot caure dins del rang visible i generar color quan els electrons salten entre nivells.

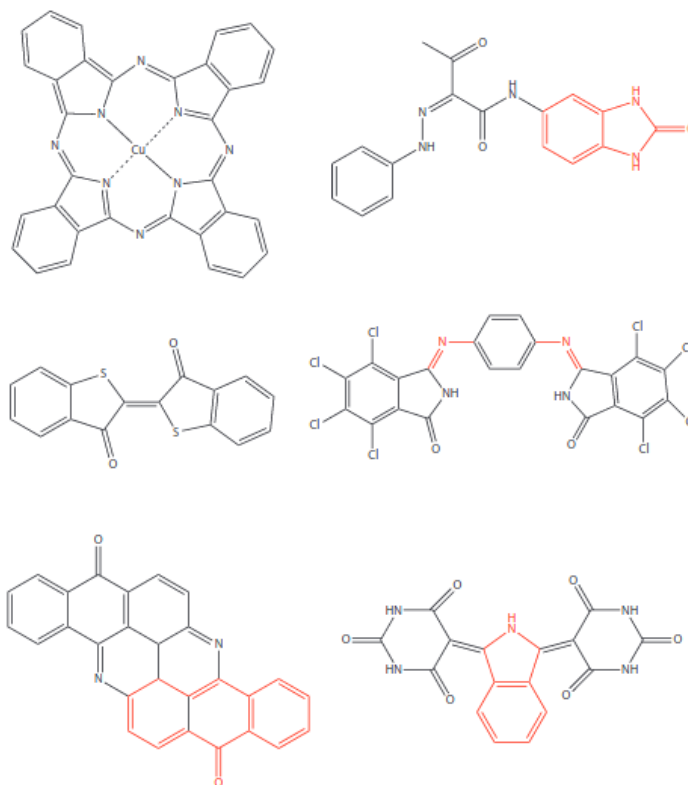


Figura 7.14: Categories típiques de pigments orgànics utilitzats en la indústria de l'automòbil. D'esquerra a dreta, començant per la fila superior: blau de ftalocianina, benzimidazolona, tioíndigo, azometina verda, flavantrona groga i isoindolina vermella-groga. Com que moltes d'aquestes són famílies de cromòfors, el grup funcional crític pel qual la família rep el nom està destacat en vermell si la família de cromòfors no són variacions de tota l'estructura. Per a la flavantrona, el grup antrona està destacat. Font: [2]

Exemples:

- *Cobalt blue* ($\text{ZnAl}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$): blau per transicions *d-d* del cobalt.
- *Chrome yellow* (PbCrO_4): groc per transferència de càrrega entre oxigen i crom.

Per a aplicacions automotrius, els pigments han de ser de partícula molt fina per permetre una dispersió òptima i una aplicació uniforme.

Mesclar pigments permet modificar tonalitats. Per exemple:

- Mescla de pigment groc i blau = verd.
- El groc absorbeix blau/violeta; el blau absorbeix vermell/groc.

L'addició de **blanc de titani** (TiO_2) s'utilitza per aclarir colors, augmentant la reflectivitat.

Altres components poden alterar l'aspecte visual del pigment:

- Pintures metàl·liques: escates d'alumini reflecteixen la llum, variant l'aspecte segons la llum i l'angle.
- Mica i altres materials lamel·lars poden crear efectes **opalscents**, gràcies a canvis en l'índex de refracció segons orientació.

Taula 7.1: Pigments inorgànics i els seus colors associats

Color	Compost
Blanc (antimoni)	Sb_2O_3
Blanc (titani)	TiO_2
Negre (ferro)	Fe_3O_4
Marró (ombra natural)	$Fe_2O_3 + MnO_2 + Al_2O_3$
Vermell (ocre vermell)	Fe_2O_3
Vermell (cadmi)	$CdSe$
Taronja (crom)	$PbCrO_4 + PbO$
Groc (orpiment)	As_2S_3
Groc (cadmi)	CdS
Groc (or mosaic)	SnS_2
Verd (crom)	Cr_2O_3
Verd (viridià)	$Cr_2O_3 \cdot xH_2O$
Blau (Han)	$BaCuSi_4O_{10}$
Blau (cobalt)	$ZnAl_{2-x}Co_xO_4$
Porpra (Han)	$BaCuSi_2O_6$
Porpra (manganès)	$NH_4MnP_2O_7$

La major part de la matèria del planeta Terra està composta per minerals inorgànics, principalment òxids de metalls de tota la taula periòdica. La majoria dels pigments inorgànics impliquen òxids cristal·lins i sals de metalls de transició pesants prou baixos a la taula periòdica per disposar d'orbitals d disponibles, és a dir, metalls de la tercera fila o inferiors.

Normalment, els òxids inorgànics acolorits contenen més d'un tipus de metall. Els tipus de transicions electròniques que absorbeixen llum visible en aquests pigments inclouen:

- Excitació cap a orbitals d buits.
- Reaccions de transferència de càrrega amb canvis d'estat d'oxidació.

En alguns entorns de coordinació, la simetria del conjunt metàl·lic genera una separació energètica entre els orbitals d , que sovint cau dins del rang de la llum visible. Això genera color quan els electrons salten entre nivells d'energia.

Exemples:

- Blau de cobalt ($\text{ZnAl}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$): color generat per salts electrònics entre orbitals d del cobalt.
- Cromat de plom (PbCrO_4): groc causat per una reacció de transferència de càrrega entre oxigen i crom.

Els pigments per a pintures d'automòbils han de tenir partícules molt fines per formar capes uniformes. Mesclar pigments permet ajustar el color final oferint diversos mecanismes d'absorció de fotons. Cada pigment absorbeix certs fotons i reflecteix la resta; només els fotons no absorbides són reflectits cap a l'observador.

Exemple: mescla de pigments groc i blau:

- El groc elimina el blau i el violeta.
- El blau elimina el groc i el vermell.
- El verd és l'única llum reflectida.

L'addició de blanc de titani (TiO_2) serveix per aclarir colors reduint pigments absorbents i augmentant pigments reflectors.

A més, les pintures poden contenir altres components visuals:

- **Escates metàl·liques d'alumini:** reflectivitat variable amb brillantor intensa.
- **Escates ultrafines:** efecte metàl·lic homogeni i polit.

- **Mica o materials laminars:** efecte opalí causat per canvi d'índex de refracció segons l'orientació.

Altres modificadors que poden generar iridescència inclouen microesferes polimèriques i nanopartícules nucli-coberta, però la mica és l'opció més habitual per ser econòmica i abundant.

Pintures Especials: Efecte Òptic

Algunes de les pintures més espectaculars disponibles per a automòbils semblen brillar amb un color que canvia segons l'angle de visió. Qualsevol pintura que genera aquest efecte pertany a la categoria de **pintures d'efecte especial** anomenades *pintures d'interferència*, descrites detalladament en el llibre de Pfaff.

Essencialment, aquestes pintures canviant de color contenen escates petites, fines i uniformes d'un material inorgànic recobertes amb capes primes d'un o més materials d'alt índex de refracció. Com que cada capa i el substrat tenen el seu propi índex de refracció, l'angle de la llum incident que penetra les capes es modifica a cada interfície. Això altera el camí òptic que recorre la llum dins les capes i que es reflecteix a la interfície següent, en comparació amb la llum que es reflecteix directament a la superfície de la partícula.

Quan el camí total que recorre la llum a través de les capes amb diferents índexs de refracció és equivalent a un nombre enter de longituds d'ona de la llum incident, la llum reflectida i refractada interfereix constructivament, i l'observador pot detectar fotons d'aquells colors. Si el camí òptic no és un múltiple enter de la longitud d'ona, aquests colors interfereixen destructivament i no es veuen.

A mesura que l'angle de visió canvia, també ho fan els angles de la llum reflectida que arriba als ulls des de cada part de la superfície del vehicle, donant lloc a una dependència espacial del color de la pintura que canvia segons la posició de l'observador.

Hi ha molts tipus de substrats inorgànics fins utilitzats en aquestes pintures amb efecte de canvi de color, incloent-hi miques naturals i sintètiques, vidre de borosilicat, vidres de sílice, i altres. La uniformitat en el gruix i la mida d'aquestes partícules, combinada amb la capacitat de fabricar escates de substrat tan fines com sigui possible, afavoreix efectes òptics més intensos.

Els recobriments amb alt índex de refracció solen estar fets de titania (TiO_2) o hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), tot i que també es poden utilitzar silicats i altres òxids inorgànics. A vegades, s'hi afegeixen pel·lícules d'altres òxids metàl·lics per millorar l'adhesió o dirigir la formació d'una estructura cristal·lina concreta de Ti o Fe, proporcionant al químic de pintures un control addicional sobre l'índex de refracció del material.

Controlant l'índex de refracció i el gruix de les diferents capes es pot controlar el color o els colors predominants que s'observen quan es mira el cotxe. Per això, hi ha moltes combinacions comercials de pintures amb canvi de color. L'any 2014, la marca *House of Colors* oferia pintures que canviaven entre els

següents parells de colors: vermell/or, cian/púrpura, plata/verd, verd/púrpura, magenta/or, or/plata i blau/vermell.

7.7 Exercicis

Exercici 7.1 (). Sabries explicar perquè la rotació en la molècula d'etilè (C_2H_4) és més costosa energèticament que la rotació en la molècula d'età (C_2H_6)?

Exercici 7.2 (). La funció de Fermi $f(E)$ dóna la probabilitat de que un determinat estat energètic sigui ocupat a una determinada temperatura superior a 0K:

$$f(E) = \left(1 + \exp \left[\frac{E - E_f}{k_B T} \right] \right)^{-1}$$

a) Dibuixa $f(E)$. b) Si el nivell de Fermi per al coure és de 7eV, raona com es distribuïran els seus electrons a 0K i a 1000K. .

Exercici 7.3 (Nodes als orbitals). Quants nodes té la funció $\psi(2s)$? i la $\psi(3s)$? i la $\psi(2p)$?

Exercici 7.4 (Densitat de probabilitat). A partir de la densitat de probabilitat podem preguntar-nos coses com on és el màxim de probabilitat (solucionant $\frac{dD(r)}{dr} = 0$) o bé calculant el valor promig de la distància de l'electró al nucli segons $\langle r \rangle_{n,l} = \int_0^\infty r D(r) dr$. Mostra que $\langle r \rangle_{2s} = \frac{6a_0}{Z}$ i $\langle r \rangle_{2p} = \frac{5a_0}{Z}$ (veure Figura 7.11).

Exercici 7.5 (Sodi i efecte pantalla). L'àtom de sodi es comporta de forma similar a l'àtom d'hidrogen pel que fa a la seva facilitat de “donar” un electró. Ho pots explicar en base a les densitats de probabilitat explicades a l'apartat anterior? Pensa en la llei de Coulomb i l'efecte pantalla dels electrons interiors.

Exercici 7.6 (Configuració electrònica). Escribeu la configuració electrònica de l'argó i del potassi. Perquè després d'omplir els orbitals 3p no omplim els orbitals 3d? Com raones que els metalls de transició de les darreres columnes de la taula periòdica tinguin típicament valències de +2?

Exercici 7.7 (Afinitat electrònica). Pots explicar les dades de la Figura 7.13 en base a la configuració electrònica dels elements representats?

Bibliografia

- [1] Bruce A. Averill i Patricia Eldredge. *Principles of General Chemistry*. en. Unnamed Publisher, 2012. URL: <https://2012books.lardbucket.org/>.
- [2] Geoffrey M. Bowers i Ruth A. Bowers. *Understanding Chemistry through Cars*. en. CRC Press, nov. de 2014. ISBN: 978-1-4665-7184-6. DOI: [10.1201/b17581](https://doi.org/10.1201/b17581). URL: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781466571846>.
- [3] Bruce H. Mahan. *QUIMICA Curso Universitario*. Español. 1977.