

Sílvia Simon Pedro Salvador

silvia.simon@udg.edu

Pedro.Salvador@udg.edu

**Química Física
IQCC**

**Despatx C3-112 C3-09 1a planta
(sobre de les aules informàtiques)**

Tema 1

Estructura Atòmica

1 Fonaments d'Estructura Atòmica

1.1

Estructura dels àtoms

- 1.1.1. *El model atòmic de Thomson*
- 1.1.2. *El model atòmic de Rutherford*
- 1.1.3. *Els isòtops, el nombre atòmic i el nombre màssic*

1.2

Bases experimentals de la Teoria Quàntica

- 1.2.1. *Les radiacions electromagnètiques*
- 1.2.2. *Quantització de l'energia*
- 1.2.3. *Efecte fotoelèctric*
- 1.2.4. *Espectres atòmics*
- 1.2.5. *Relació entre els espectres atòmics i l'estructura atòmica. Àtom de Bohr.*

1.3

Naturalesa ondulatòria de la matèria

- 1.3.1. *Efecte Compton*
- 1.3.2. *Hipòtesi de Louis de Broglie*
- 1.3.3. *Principi d'incertesa de Heisenberg*

2

1.1 Fonaments d'Estructura Atòmica

1.4

Mecànica Quàntica

- 1.4.1. *Postulats de la mecànica quàntica. Equació de Schrödinger*
- 1.4.2. *Partícula en una caixa*
- 1.4.3. *Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics.*
- 1.4.4. *Efecte de la càrrega nuclear d'un àtom hidrogenoide*
- 1.4.5. *Els nombres quàntics i l'spin electrònic*

1.5

Àtom polielectrònic

(Aufban)

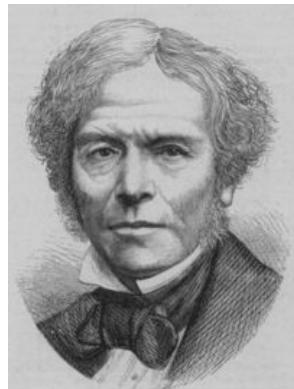
- 1.5.1. *Principi d'exclusió de Pauli*
- 1.5.2. *Influència de l'apantallament dels electrons interns*
 - 1.5.2.1. Mètode de Slater
- 1.5.3. *Configuració electrònica: principi de construcció cap amunt*
- 1.5.4. *Regles de Hund*

Estructura dels àtoms: Context del Model de Bohr



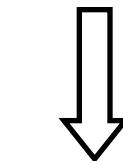
John Dalton

Estableix la Teoria atòmica: àtoms indivisibles



Michael Faraday

Electròlisi de l'aigua ↔ Lleis de Faraday



Àtoms → ionitzables

Estructura dels àtoms: Context del Model de Bohr



Joseph J. Thomson

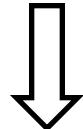
Model atòmic de Thomson



James Chadwick

Neutrons

$$m_n = 1,675 \times 10^{-24} \text{ g}$$



Isòtops

Estructura dels àtoms: Context del Model de Bohr

Isòtops: el nombre atòmic i el nombre màssic

$$\overline{M}_{atòmica} = \frac{M_{isòtop(1)}x\%_{(1)} + M_{isòtop(2)}x\%_{(2)} + \dots}{100}$$

$$M = Z + \text{nombre de neutrons}$$

Estructura dels àtoms: Context del Model de Bohr



Ernest Rutherford

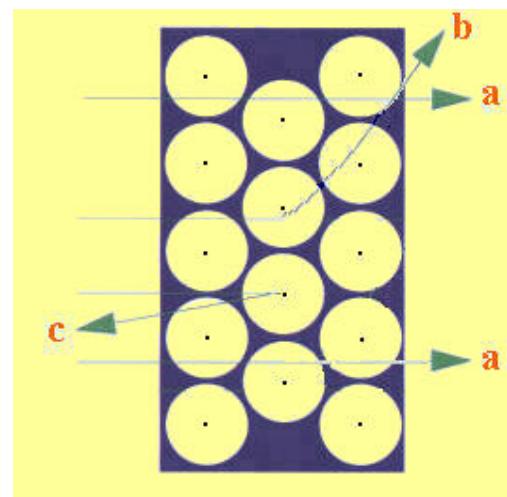
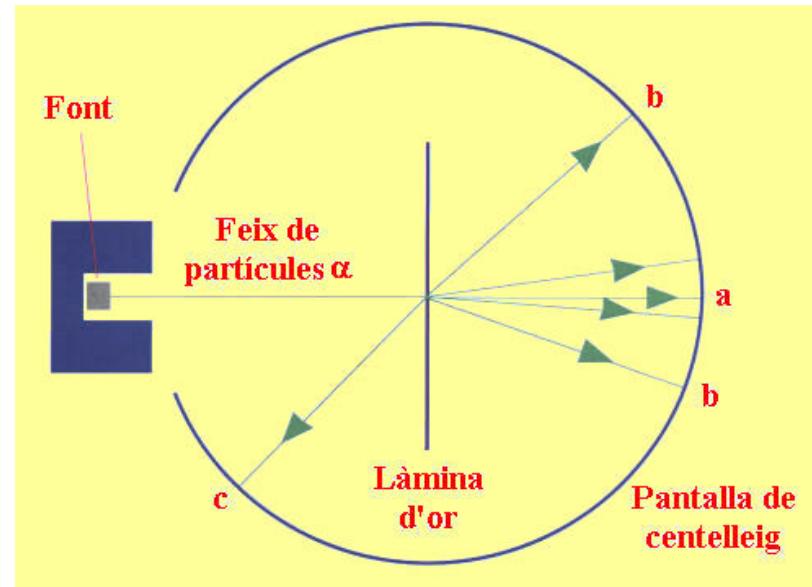


Johannes Geiger

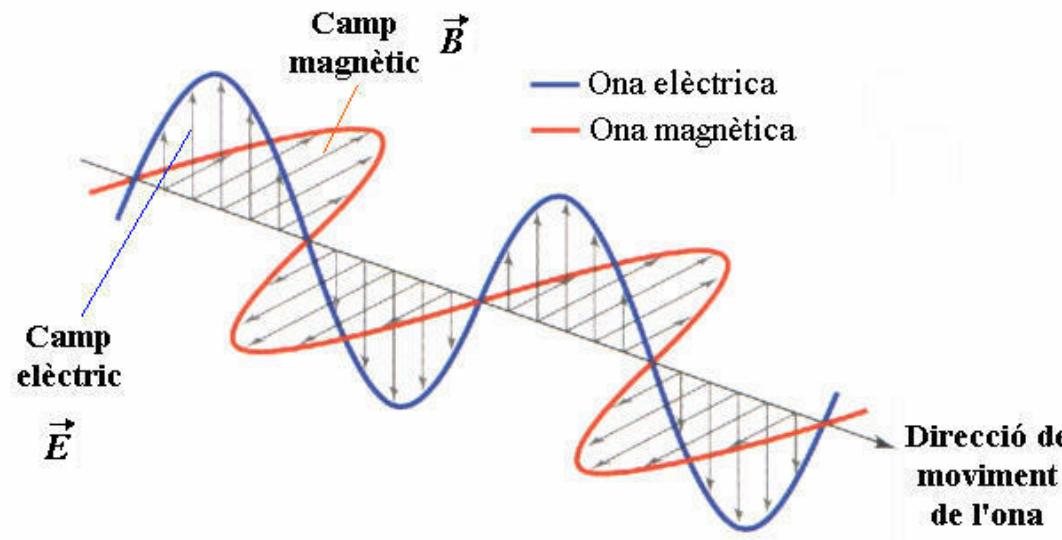


Ernest Marsden

Experiment de Rutherford



Introducció: Les radiacions electromagnètiques

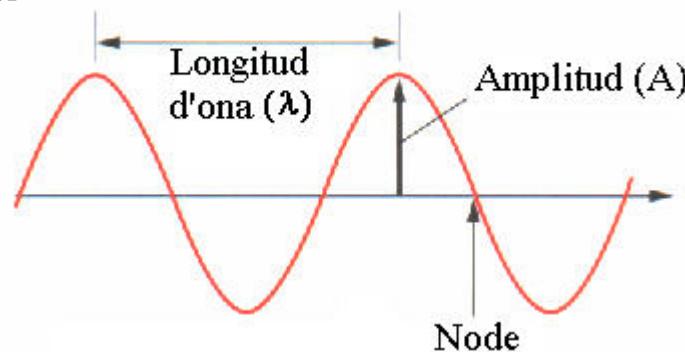


Llum

$$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

*Radiació
Electromagnètica*

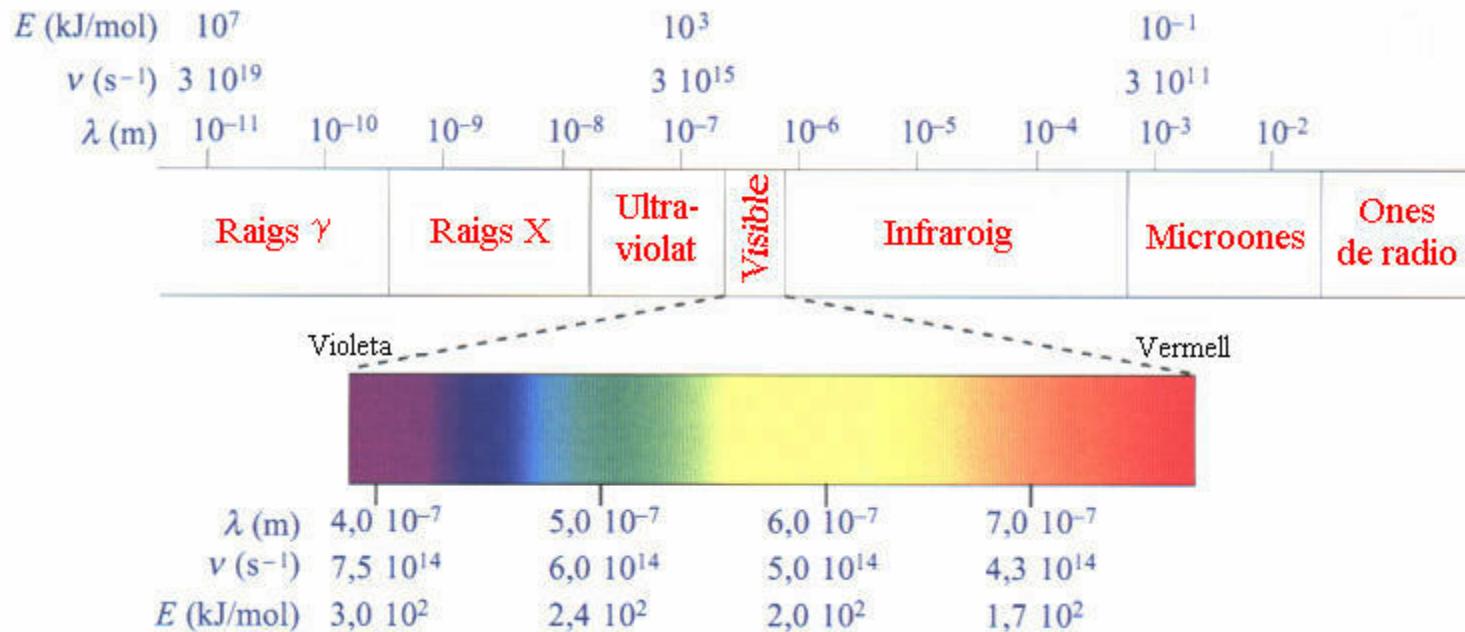
Representació matemàtica



Introducció: Les radiacions electromagnètiques

Diferents freqüències \Leftrightarrow Diferents radiacions

Espectre Electromagnètic

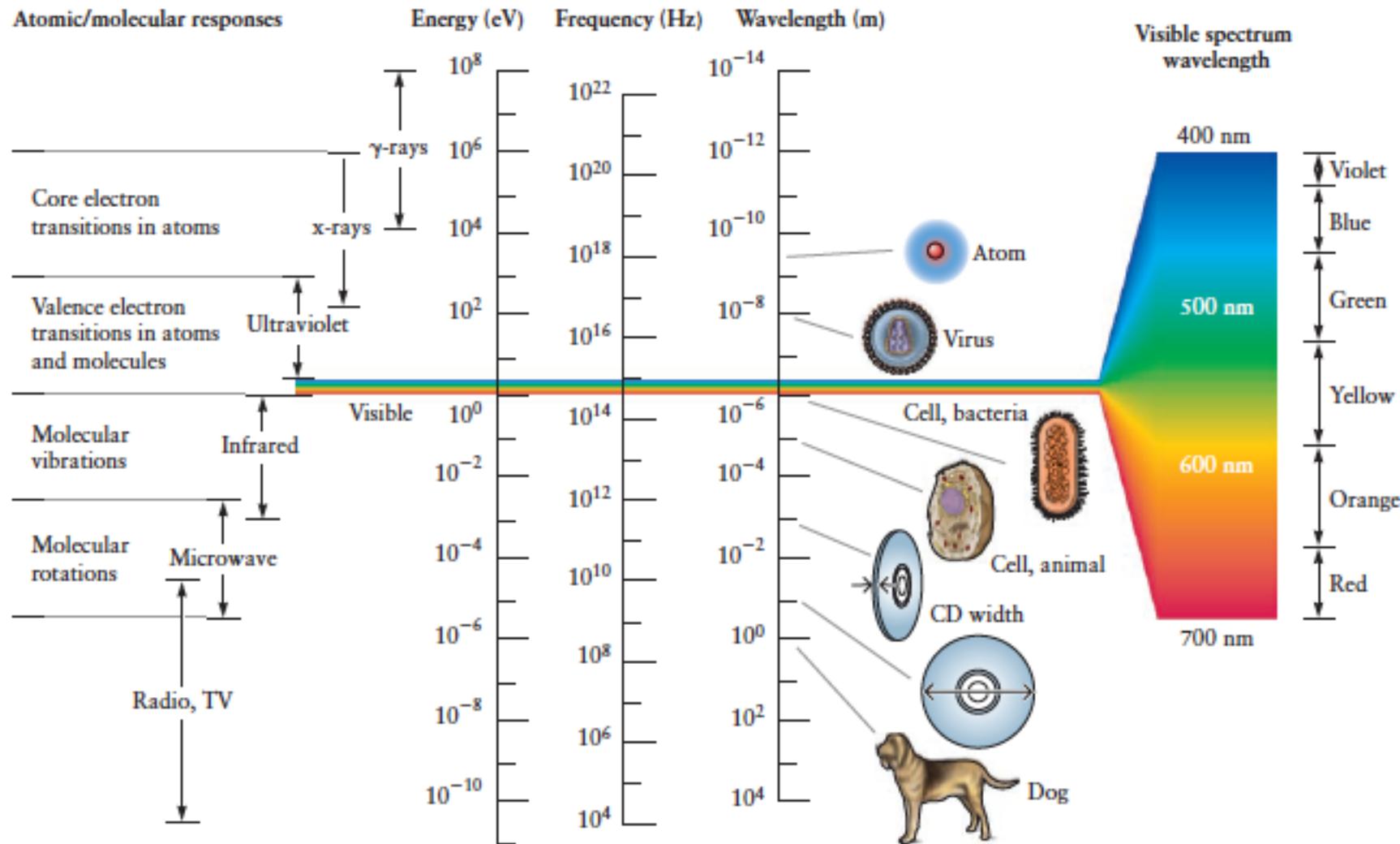


$$\bar{v} = v/c = 1/\lambda$$

Número d'ona

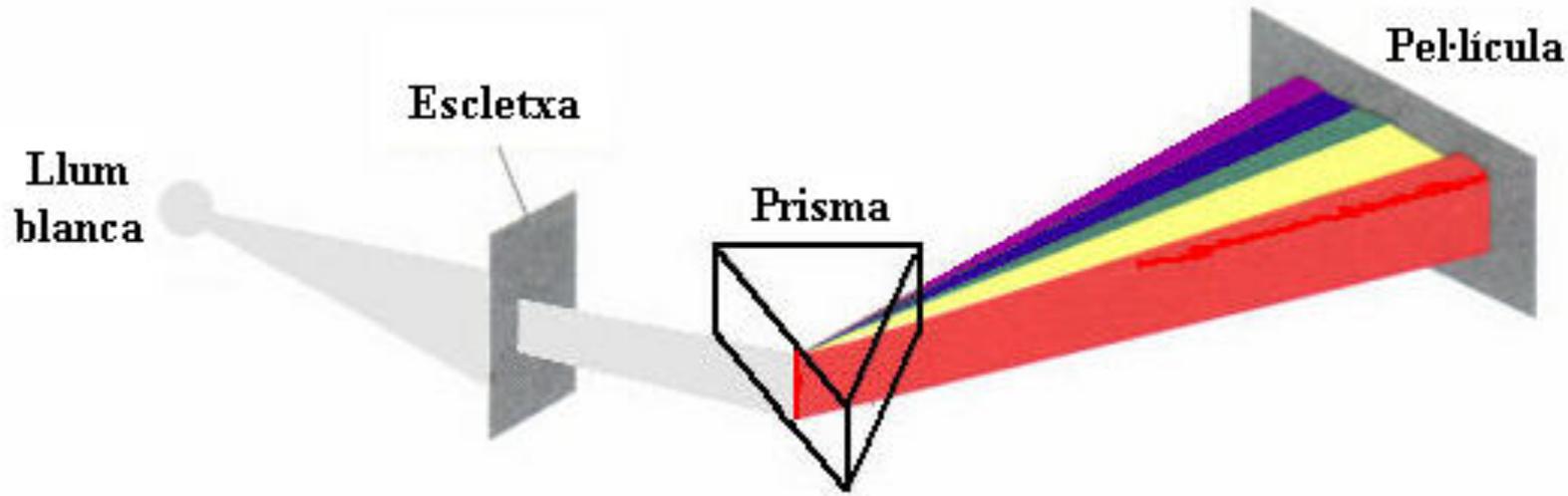
Introducció: Les radiacions electromagnètiques

Espectre Electromagnètic



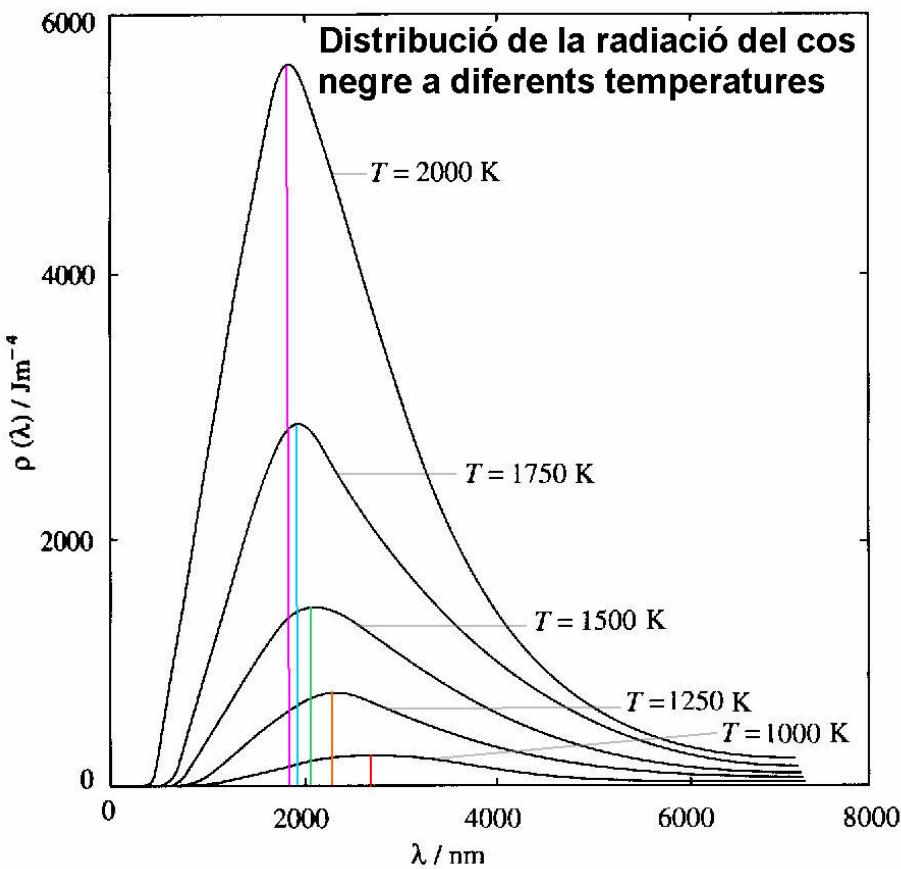
Introducció: Les radiacions electromagnètiques

La llum blanca



Introducció: Quantització de l'energia

Diferents radiacions \Leftrightarrow Diferents freqüències \Leftrightarrow Diferent energia

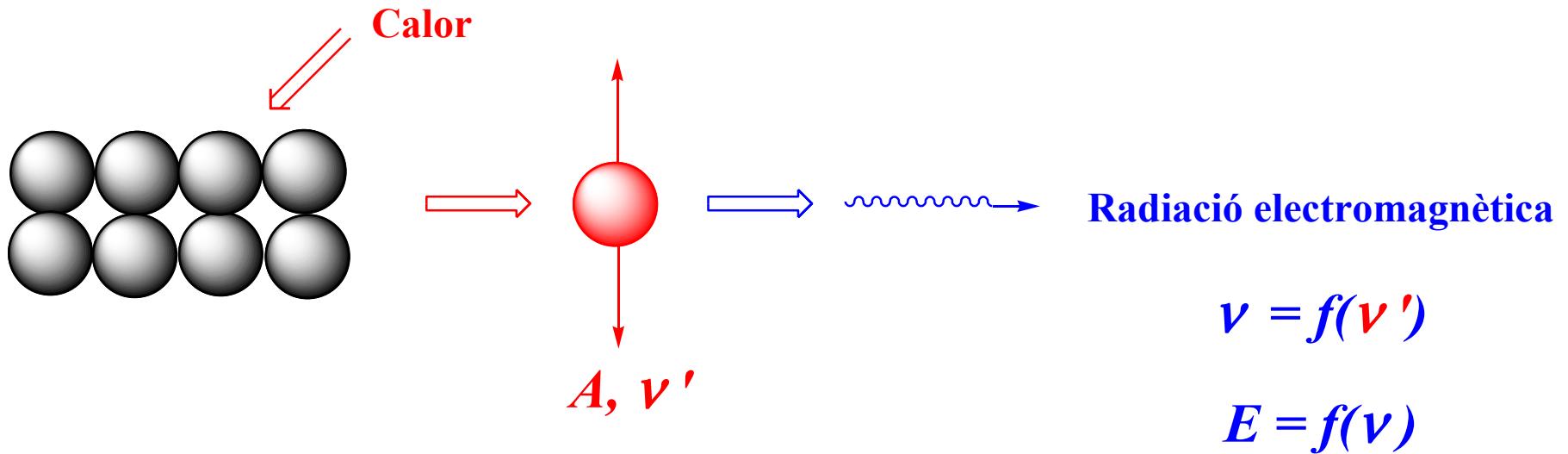


**Emissió dels Cossos
Radiants
(o radiació dels cossos
negres)**



Max Planck

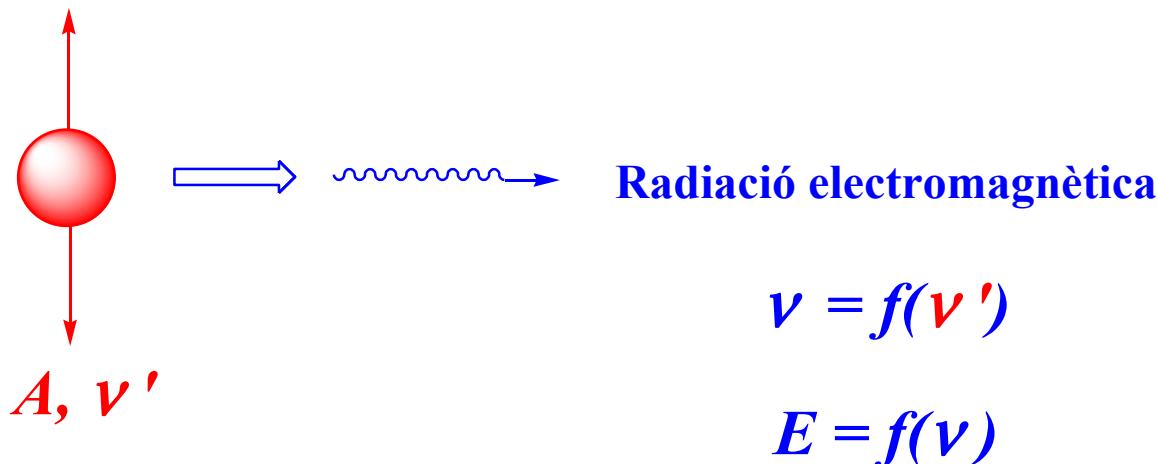
Introducció: Quantització de l'energia



L'oscil·lador
clàssic

$$E = \frac{1}{2} kA^2$$

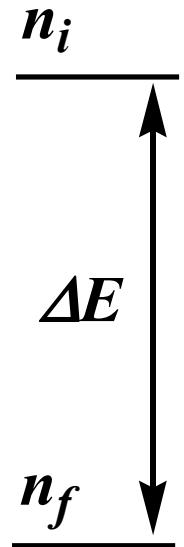
Introducció: Quantització de l'energia



El postulat de Plank: $E = nh\nu'$

Quant d'energia: $\epsilon = h\nu'$

Quantització de l'energia
 $\Delta E = n_f h\nu' - n_i h\nu' = h\nu$

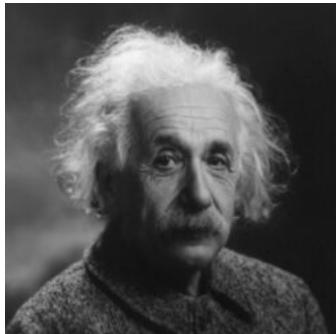
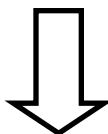


Introducció: Quantització de l'energia

Energia d'una radiació electromagnètica (ν):

$$E = h\nu$$

h: Constant de Plank

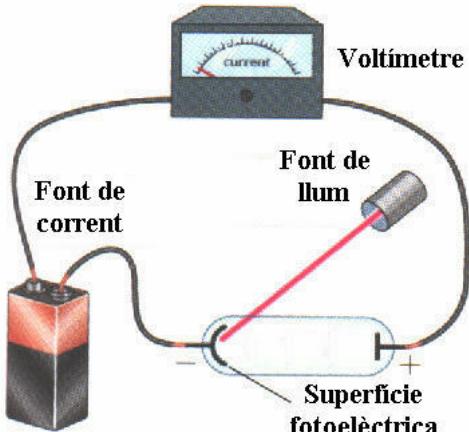


Albert Einstein

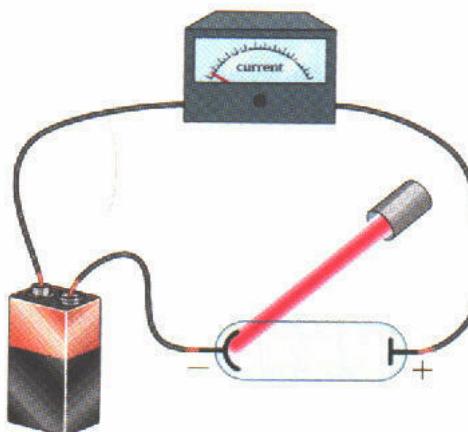
Efecte fotoelèctric

Fotons: $E = h\nu$

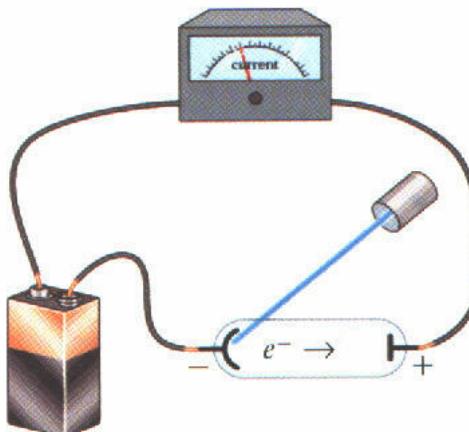
Efecte fotoelèctric



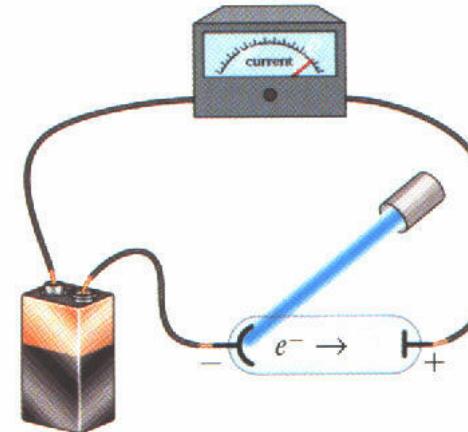
Baixa freqüència, baixa intensitat



Baixa freqüència, alta intensitat

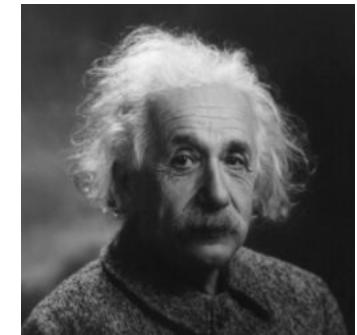
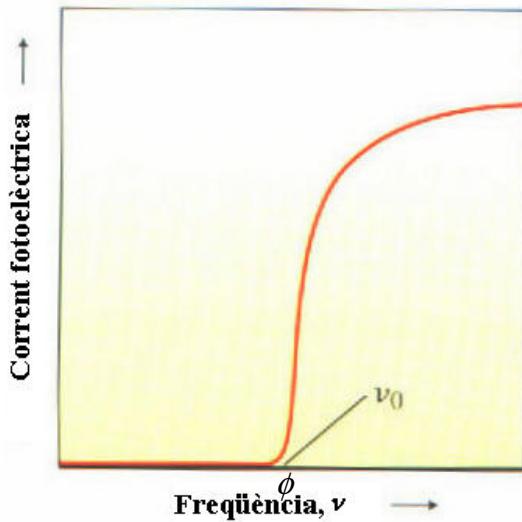


Alta freqüència, baixa intensitat



Alta freqüència, alta intensitat

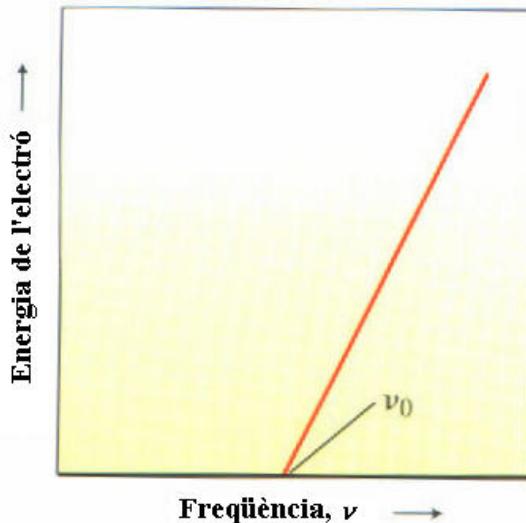
Efecte fotoelèctric



Albert Einstein

Funció de treball: $\phi = h\nu_0$

$$E_{electró} = E_{llum} - \phi$$

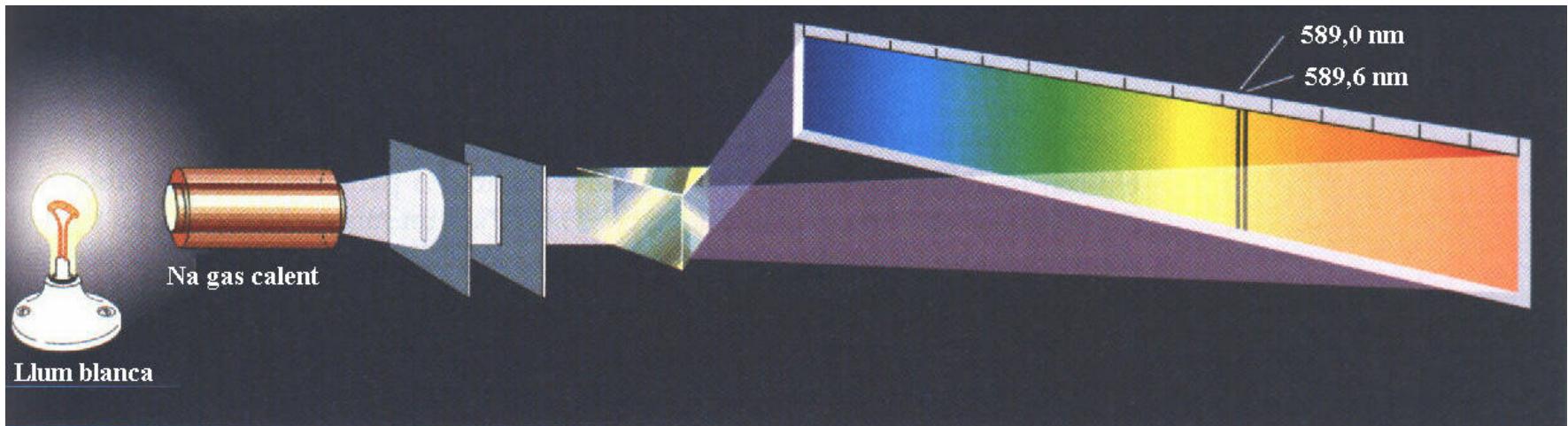


$$E_{electró} = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0)$$

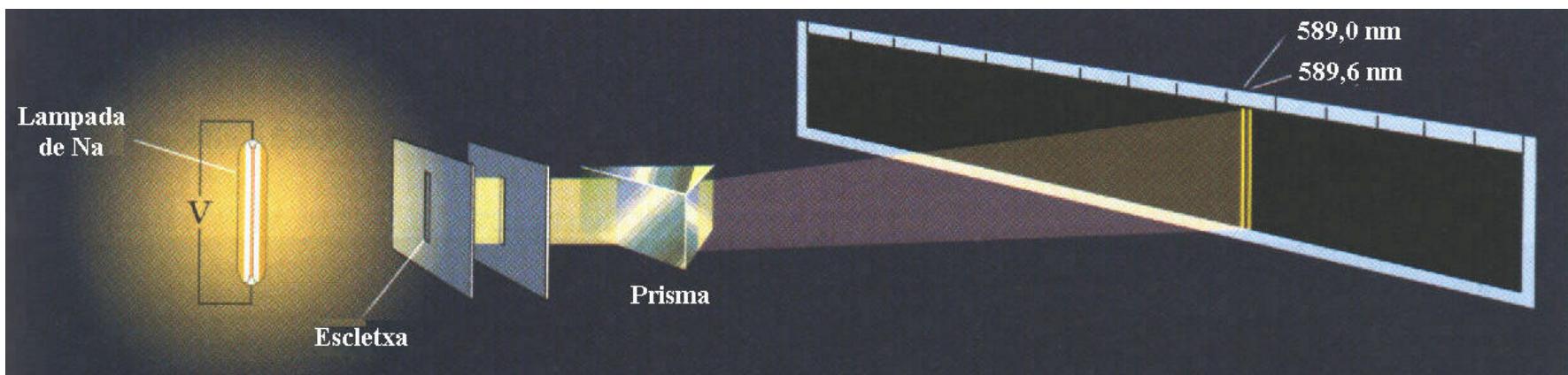
Fotons: $E = h\nu$

Espectres atòmics

Espectres d'absorció



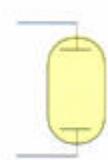
Espectres d'emissió



Espectres atòmics: Espectre d'emissió de l'hidrogen



Walter Ritz



Johannes Rydberg

$$\nu = \mathfrak{R} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$n_f = 1$ $n_i = 2,3,4,5\dots$ Sèrie de Lyman

$n_f = 2$ $n_i = 3,4,5,6\dots$ Sèrie de Balmer

$n_f = 3$ $n_i = 4,5,6,7\dots$ Sèrie de Paschen

$n_f = 4$ $n_i = 5,6,7,8\dots$ Sèrie de Brackett

$n_f = 5$ $n_i = 6,7,8,9\dots$ Sèrie de Pfund

$$\mathfrak{R} = 3,29 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

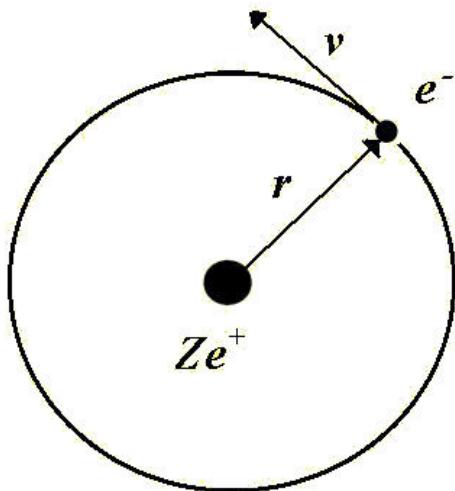
Constant de Rydberg

Estructura dels àtoms: Context del Model de Bohr



Ernest Rutherford

Model atòmic de Rutherford



$$F_{elec.} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}$$

$$F_{centripeta} = m_e \frac{v^2}{r}$$

$$T = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

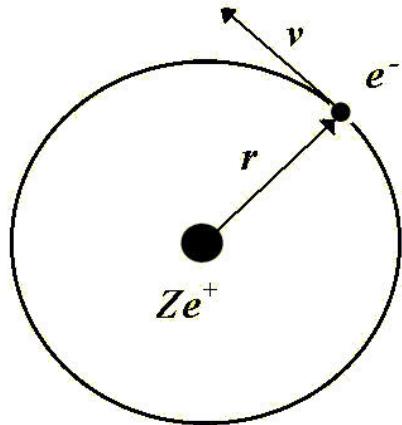
$$E = T + V = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

$$-\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

Àtom de Bohr



Niels Bohr



Postulat de Bohr

$$m_e v 2\pi r = nh \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Moment angular

$$r m_e v = L = \frac{h}{2\pi} n = \hbar n \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

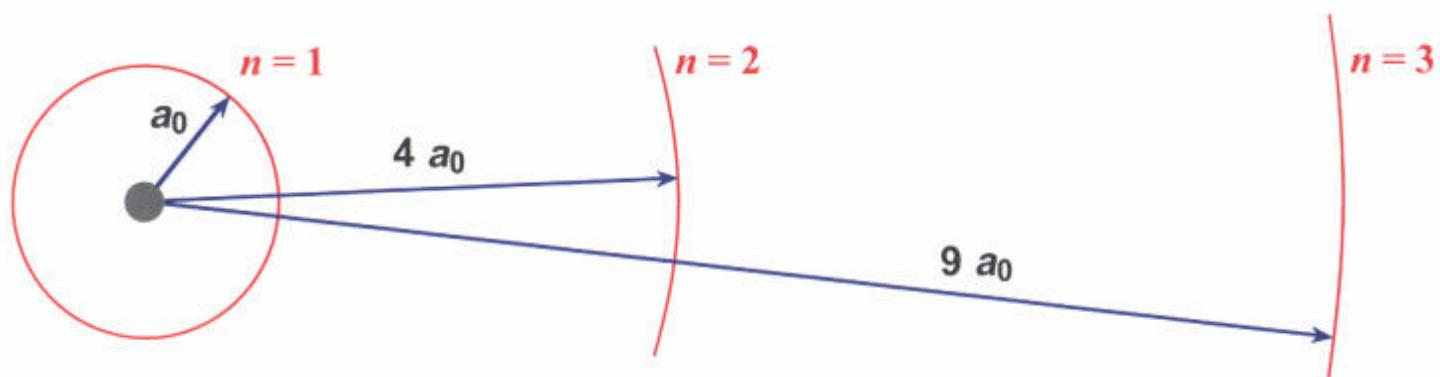
Àtom de Bohr

Radi

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e Z e^2} n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$r = a_0 n^2$$

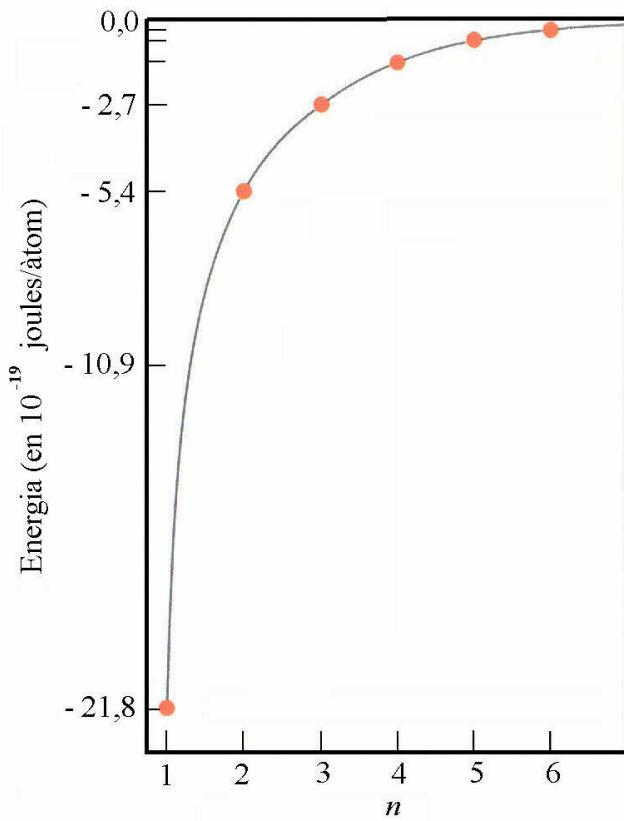
Radi de Bohr



Àtom de Bohr

Energia

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



*Principi de
Correspondència*

Àtom de Bohr

Àtom de Bohr \longleftrightarrow Espectre d'emissió

$$E(n_i) - E(n_f) = \frac{Z^2 e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

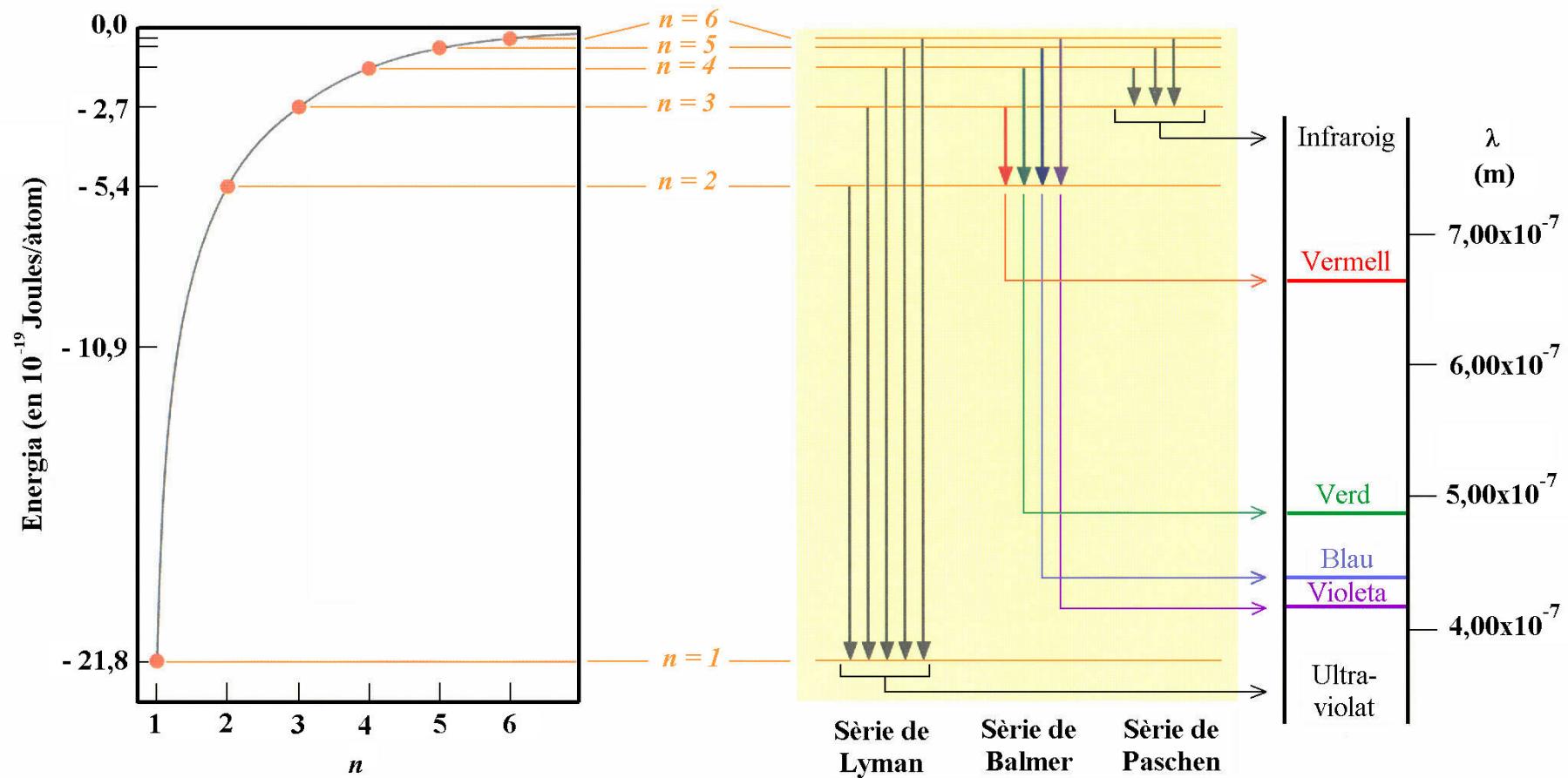
$$\nu = \frac{E(n_i) - E(n_f)}{h} = \frac{Z^2 e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$(Z = 1, \text{ per l'àtom de hidrogen}) \quad \frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^3} = \mathfrak{R}$$

Diferència < 0,00001%

Àtom de Bohr

Àtom de Bohr \leftrightarrow Espectre d'emissió

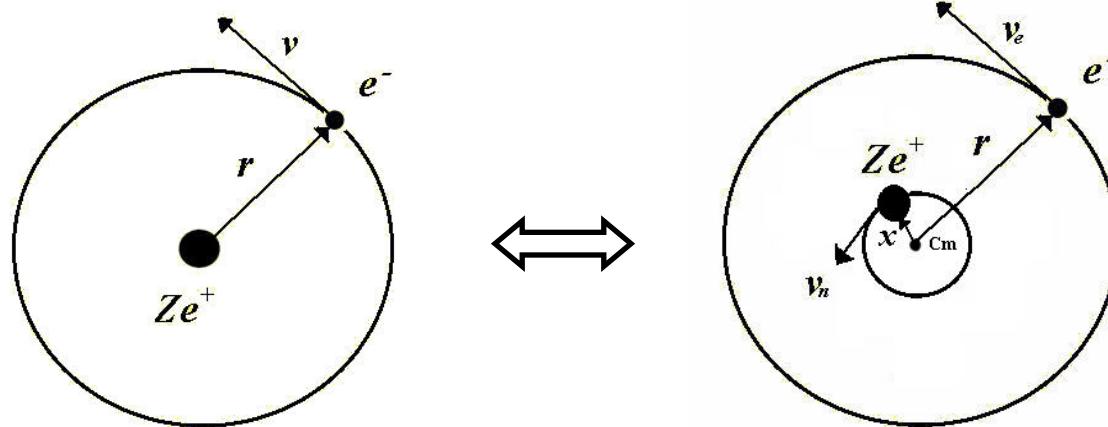


Àtom de Bohr

Discrepàncies

Àtom de Bohr \iff Dades experimentals

$$\mathfrak{R}_H \neq \mathfrak{R}_D \neq \mathfrak{R}_T$$



Massa Reduïda:
$$\mu = \frac{m_n m_e}{m_n + m_e}$$

Àtom de Bohr

Discrepàncies

Àtom de Bohr \iff Dades experimentals

Estructura fina de l'espectre

$n \iff > 1$ Estat Energètic

$$m_e \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \rightarrow \begin{array}{l} r \neq \text{radi d'una òrbita circular} \\ r = \text{distància electró-nucli} \end{array}$$

Òrbites el·líptiques \rightarrow Sistema de 2 variables

Mètode de quantització de Planck \rightarrow 1 variable
(1 nombre quàntic)

Àtom de Bohr



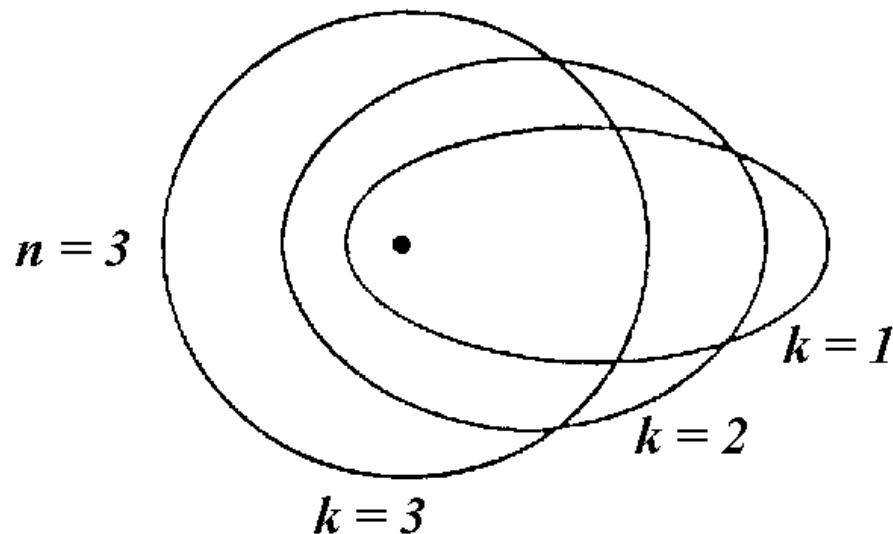
Arnold J. W. Sommerfeld

Discrepàncies
Àtom de Bohr \longleftrightarrow Dades experimentals

Òrbites el·líptiques

$$a = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi \mu Z e^2} n^2 \quad b = a \frac{k}{n}$$

$n = 1, 2, 3, \dots$
 $k = 1, 2, \dots, n$



Àtom de Bohr

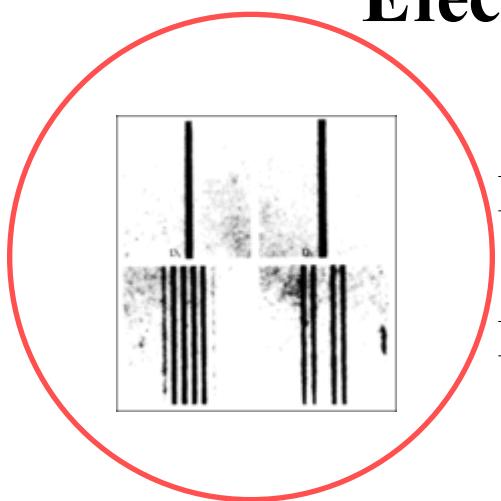


Pieter Zeeman

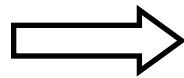
Discrepàncies

Àtom de Bohr \longleftrightarrow Dades experimentals

Efecte Zeeman



Orientació de les òrbites a l'espai



Sistema de 3 variables
(3 nombres quàntics)

$$m = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm k$$

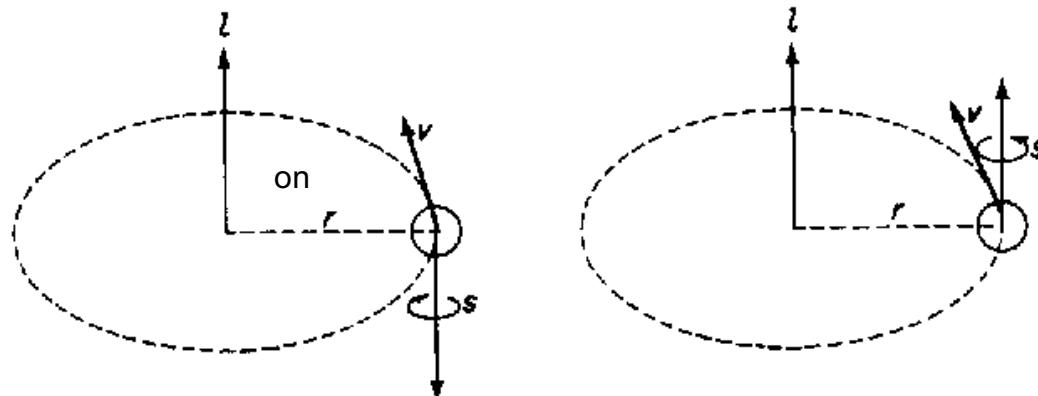
Àtom de Bohr



George Uhlenbeck,
Hendrik Kramers i
Samuel Goudsmit

Discrepàncies
Àtom de Bohr \longleftrightarrow Dades experimentals

Spin electrònic



Moviment d'spin \longrightarrow Sistema de 4 variables
(4 nombres quàntics)

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Àtom de Bohr

Discrepàncies

Àtom de Bohr \longleftrightarrow Dades experimentals

$$\begin{array}{ccc} k = 1, 2, \dots, n & & m \\ \downarrow & & \downarrow \\ l = 0, 1, \dots, n-1 & & m_l \end{array}$$

Nombres Quàntics

Nom	Símbol	Valors	Determina
Principal	n	1, 2, 3, ...	Tamany de l'òrbita i energia de l'estat
Azimutal (angular orbital)	l	0, 1, ..., $n-1$	Forma de l'òrbita
Magnètic orbital	m_l	$-l, \dots, +l$	Orientació de l'òrbita
Magnètic d'spin	m_s	$\pm 1/2$	Orientació de l'spin



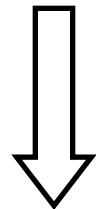
Àtom de Bohr

Discrepàncies

Àtom de Bohr \longleftrightarrow Dades experimentals

Niels Bohr

- Introducció d'elements empírics
- Cap informació sobre l'enllaç químic
- Incorpora la idea de quantització a la mecànica clàssica Newtoniana



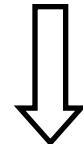
Necessitat d'un nou model de l'àtom



Niels Bohr

Àtom de Bohr

Contradicció



Incorpora la idea de quantització a la mecànica
clàssica Newtoniana

Mecànica clàssica ondulatòria



Permet en certs casos la quantització

1) (10 punts) Considera els següents enunciats sobre el **model atòmic de Niels Bohr** i decideix si són "certs" o "falsos" posant una creu dins el quadre pertinent. També cal que raonis breument les teves respostes dins l'espai reservat. Les condicions de puntuació són les que segueixen:

- Es considerarà un apartat contestat completament només si s'ha marcat una de les dues caselles amb una creu i si alhora hi consta el raonament corresponent.
- El corrector es reserva el dret d'interpretacions si un quadre està marcat de manera ambigua.

Cert**Fals**

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Quan un electró passa d'una òrbita a una altra amb major nombre quàntic, n , acaba orbitant més a prop del nucli atòmic |
|
 | | |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Quan un electró absorbeix un quant d'energia passa a una òrbita amb major nombre quàntic, n . |
|
 | | |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Quan un electró no intercanvia energia amb el medi, sempre es troba a la mateixa distància del nucli atòmic. |
|
 | | |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | El model atòmic de Niels Bohr no serveix per explicar l'estructura electrònica de la següent espècie: Be^{3+} ($Z_{\text{Be}} = 4$) |
|
 | | |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Les transicions que van des de qualsevol estat fins a l'estat amb nombre quàntic principal $n=1$ tenen una freqüència que sempre és més gran que la freqüència de les transicions que van des de qualsevol estat fins a l'estat amb nombre quàntic $n=2$. |

Cert Fals

- Quan un electró passa d'una òrbita a una altra amb major nombre quàntic, n , acaba orbitant més prop del nucli atòmic

En el model atòmic de Bohr, el radi de la òrbita circular és proporcional al quadrat de n . Per tant, en augmentar n , augmenta també el radi de l'òrbita (la distància al nucli)

Cert Fals

- Quan un electró absorbeix un quant d'energia passa a una òrbita amb major nombre quàntic, n .

En el model atòmic de Bohr, l'energia de les òrbites és negativa i inversament proporcional a n . Per tant, un augment d'energia (disminució del valor absolut de l'energia) implica un augment de n

Cert Fals

- Quan un electró no intercanvia energia amb el medi, sempre es troba a la mateixa distància del nucli atòmic.

Les òrbites dels estats estacionaris del model de Bohr són circulars i per tant en qualsevol lloc de l'òrbita l'electró es troba a la mateixa distància del nucli atòmic

Cert Fals

- El model atòmic de Niels Bohr no serveix per explicar l'estructura electrònica de la següent espècie: Be^{3+} ($Z_{\text{Be}} = 4$)

L'espècie Be^{3+} està formada per un nucli amb quatre protons (i 5 neutrons) i un sol electró. És per tant un àtom hidrogenoide i la seva estructura electrònica pot ser explicada pel model.

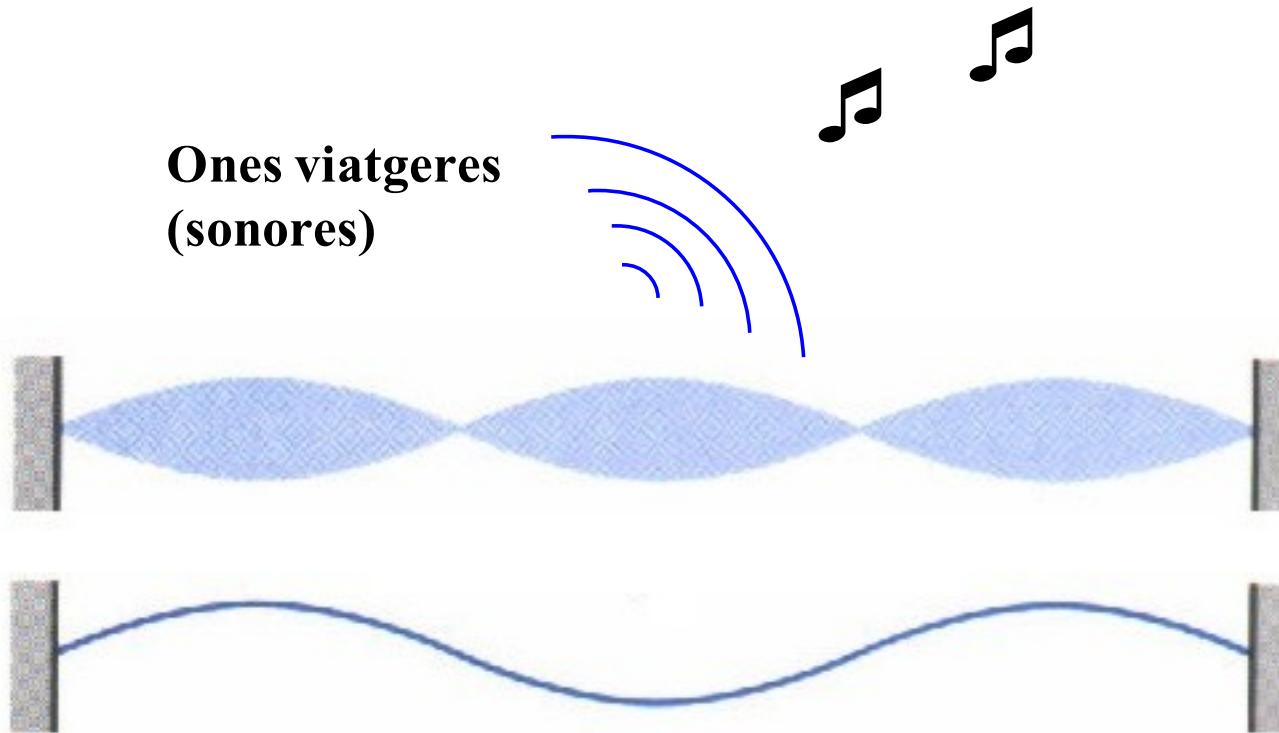
Cert Fals

- Les transicions que van des de qualsevol estat fins a l'estat amb nombre quàntic principal $n=1$ tenen una freqüència que sempre és més gran que la freqüència de les transicions que van des de qualsevol estat fins a l'estat amb nombre quàntic $n=2$.

Per a qualsevol valor del nombre quàntic de partida, la transició d'emissió cap a $n=1$ sempre és més energètica, tal i com es pot deduir de la fórmula de Rydberg-Ritz (també anomenada equació de Balmer).

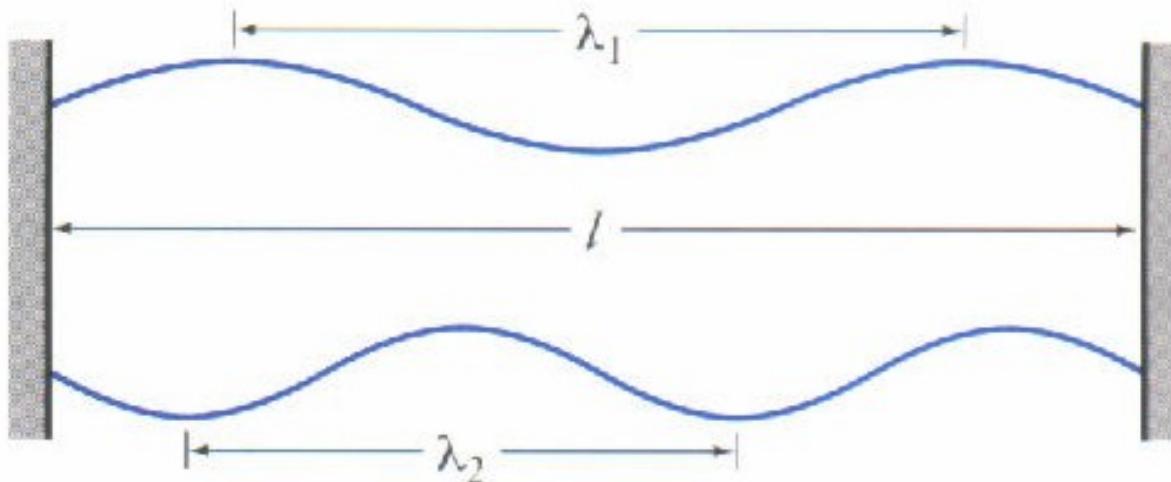
Naturalesa ondulatòria de la matèria

Ones estacionàries



Naturalesa ondulatòria de la matèria

Ones estacionàries



$$\lambda = \frac{2l}{n} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

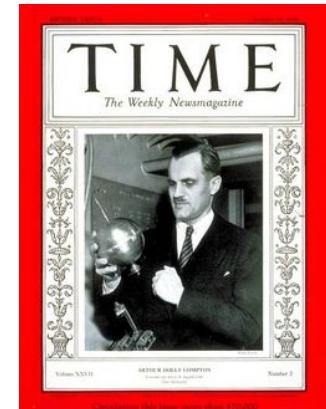
Naturalesa ondulatòria de la matèria



Louis De Broglie

Hipòtesi de Louis de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{h}{p}$$



Arthur H. Compton

Difracció: | • electrons → Llei general del moviment de
 | • He, H₂ les partícules microscòpiques

Dualitat ona-partícula de la matèria i de la llum

Exercici 1.9. Calculeu i compara la longitud d'ona associada al moviment d'una bala de 30 g que es mou a una velocitat de $400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ i la corresponent a un electró que es desplaça a $10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dades: $m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$; $h = 6,62607 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Resposta: electró, 7 Å; bala, $5.5 \times 10^{-25} \text{ Å}$

La longitud d'ona associada al moviment de una partícula és donada per la següent equació:

$$\lambda = \frac{h}{p} \text{ on } h \text{ és la constant de Planck i } p \text{ és la quantitat de moviment de la partícula.}$$

Per la bala:

$$\lambda_{bala} = \frac{h}{p_{bala}} = \frac{h}{m_{bala} \cdot v_{bala}} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{30 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \cdot 400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 5.52 \cdot 10^{-35} \text{ m} \cdot \frac{1.0 \cdot 10^{10} \text{ Å}}{1 \text{ m}} = 5.52 \cdot 10^{-25} \text{ Å}$$

Per l'electró:

$$\lambda_e = \frac{h}{p_e} = \frac{h}{m_e \cdot v_e} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{9.11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg} \cdot 1.0 \cdot 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 7.3 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot \frac{1.0 \cdot 10^{10} \text{ Å}}{1 \text{ m}} = 7.3 \text{ Å}$$

Exercici 1.9 (cont)

Exercici 1.9. Calculeu i compara la longitud d'ona associada al moviment d'una bala de 30 g que es mou a una velocitat de $400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ i la corresponent a un electró que es desplaça a $10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

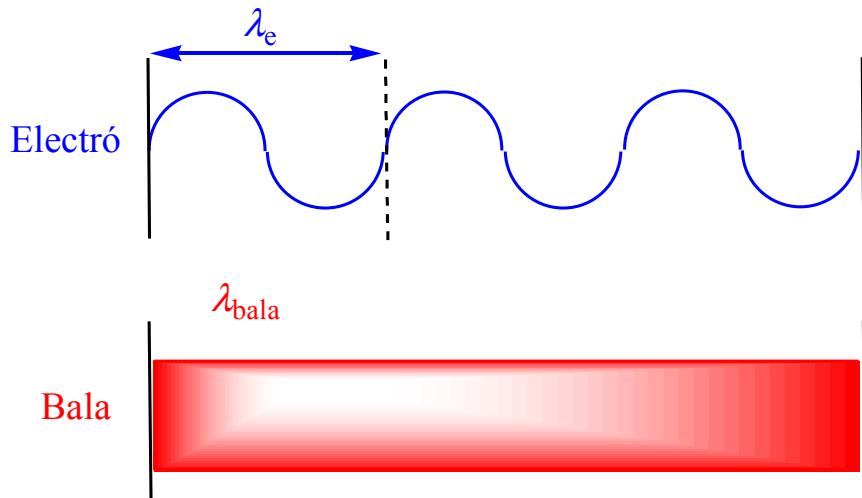
Dades: $m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$; $h = 6,62607 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Resposta: electró, 7 Å; bala, $5.5 \times 10^{-25} \text{ Å}$

Comparació: Tot i que la velocitat de l'electró és molt superior a la de la bala, la seva longitud d'ona també ho és: $\lambda_e \gg \lambda_{bala}$. Això és degut a que la massa de la bala és immensament superior a la de l'electró.

Compareu: $\frac{v_e}{v_{bala}} \approx 2500$; $\frac{m_{bala}}{m_e} \approx 3.3 \cdot 10^{28}$. Si representéssim a escala l'ona associada al moviment de

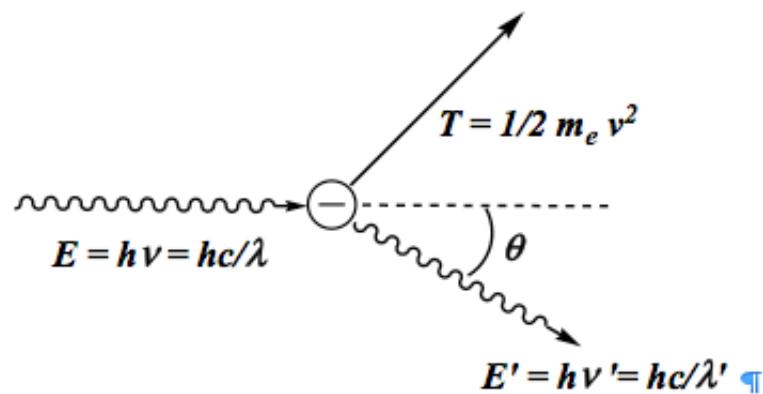
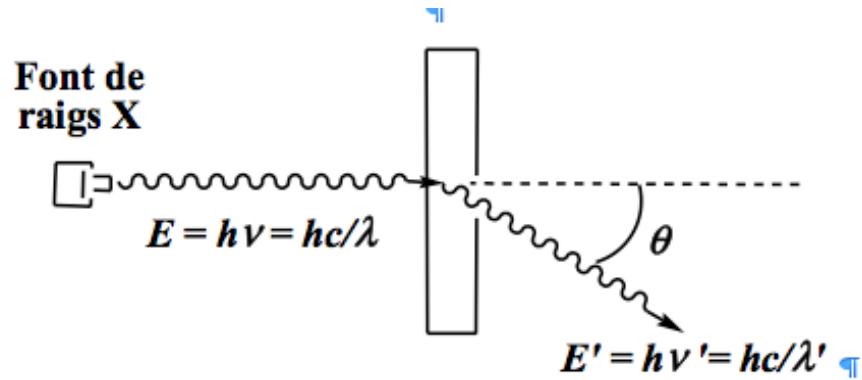
totes dues partícules, la longitud d'ona associada al moviment de la bala seria pràcticament inperceptible al costat de la longitud d'ona associada al moviment de l'electró:



Es pot observar que els efectes ondulatoris són més perceptibles en el món microscòpic.

Naturalesa ondulatòria de la matèria

Efecte Compton



Naturalesa ondulatòria de la matèria



W. K. Heisenberg

Principi d'incertesa de Heisenberg

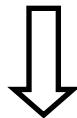
El producte de les incerteses de dues magnituds complementàries A i B no pot ser mai inferior a una quantitat de l'ordre de la constant de Planck (\hbar).

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{4\pi}$$



Δp : incertesa en el moment de la partícula
 Δx : incertesa en la posició de la partícula

- La descripció del món microscòpic haurà de tenir una naturalesa probabilística
- No es pot descriure d'una forma rigorosa el comportament de l'electró utilitzant els conceptes d'ona i partícula de la física clàssica.



Mecànica Quàntica

Exercici 1.10. En un experiment s'ha detectat la posició d'un electró amb una precisió de $\pm 10^{-8}$ cm. Quina incertesa mínima hi haurà en la mesura de la seva velocitat?

Dades: $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ Kg}$

Resposta: $\Delta v = 5,79 \cdot 10^5 \text{ m/s} = 2,08 \cdot 10^6 \text{ Km/h}$

L'incertesa en la mesura de simultània de la posició i el moment d'una partícula microscòpica és donada pel Principi d'Incertesa de Heisenberg, que s'expressa de la següent forma: $\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{4\pi}$, on Δp és la incertesa en el moment de la partícula ($\Delta p = m \cdot \Delta v$, Δv = incertesa en la velocitat) i Δx és la incertesa en la seva posició.

$$\text{Llavors: } \Delta v \geq \frac{h}{4\pi \cdot m_e \cdot \Delta x} \geq \frac{6.626 \cdot 10^{-34} J \cdot s}{4 \cdot \pi \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} kg \cdot 1.0 \cdot 10^{-8} cm \cdot \frac{1 m}{100 cm}} \geq 5.79 \cdot 10^5 m \cdot s^{-1}$$

$$\text{I en } \text{Km} \cdot \text{h}^{-1}: 5.79 \cdot 10^5 m \cdot s^{-1} \cdot \frac{1 \text{ Km}}{1000 m} \cdot \frac{3600 s}{1 h} = 2.084 \cdot 10^6 \text{ Km} \cdot \text{h}^{-1}$$

La mecànica quàntica. Equació d'Schrödinger

L'estat d'un sistema mecano-quàntic és descrit per una funció matemàtica, Ψ , anomenada *Funció d'Ona* (o *Funció d'Estat*), que conté tota la informació sobre el sistema i que és funció de les coordenades de posició de la partícula i del temps.

Per un sistema format per una partícula que es mou en una sola dimensió

$$\Psi(x, t) \longrightarrow \text{Estat estacionari: } \Psi(x)$$



Max Born

El producte de la funció d'ona per la seva conjugada dona la probabilitat de trobar la partícula en la regió de l'eix (X) entre x i $x + dx$.

$$dP = \Psi^*(x) \Psi(x) dx \longrightarrow \text{Funcions reals: } dP = \Psi^2(x) dx$$

$\Psi^2(x)$ és la *densitat de probabilitat* de trobar la partícula en qualsevol punt de l'eix (X)

La mecànica quàntica. Equació d'Schrödinger

Les energies dels diferents estats estacionaris possibles per un sistema mecano-quàntic, E_i , i les corresponents funcions d'ona (o d'estat) que els descriuen, $\Psi_i(x)$, s'obtenen com a resultat de l'*Equació d'Schrödinger* independent del temps:



$$\hat{H} \Psi_i(x) = E_i \Psi_i(x)$$

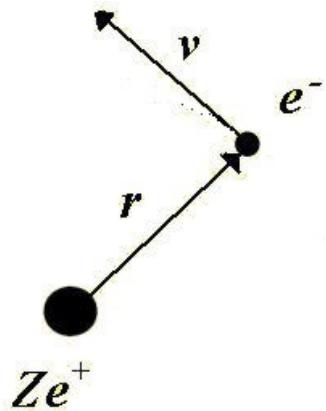
\hat{H} \longrightarrow Operador Hamiltoniá

Erwin R. J. A.
Schrödinger

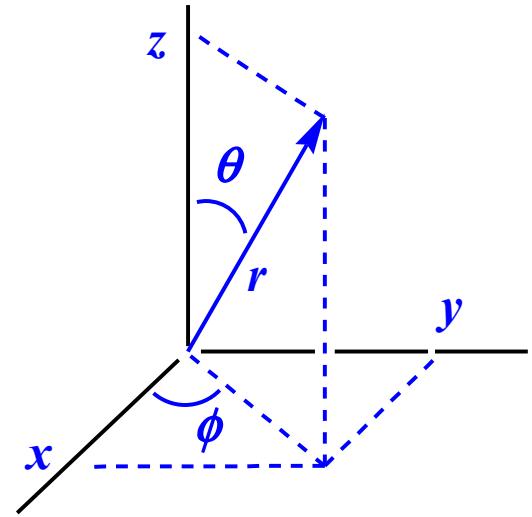
Equació secular

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Àtoms hidrogenoides

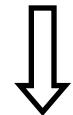


$$\mu = \frac{m_n m_e}{m_n + m_e}$$



$$\hat{H} \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi)$$

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi).$$



$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$$

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Nombres quàntics

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$$

Els nombres quàntics sorgeixen de les condicions de contorn matemàtiques, és a dir, de forma natural al resoldre matemàticament el problema

Nombre quàntic	Valors que pot prendre
n	1, 2, 3, ...
l	0, 1, ..., $n-1$
m_l	$-l, \dots, +l$

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Funcions orbitals

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$$

- Per a cada triada de valors de n , l i m_l , s'obté una funció d'ona, que defineix un estat electrònic dels àtoms hidrogenòides.
- Aquestes funcions d'ona reben el nom *d'Orbitals Atòmics*.
- Aquests *orbitals*, a través de l'equació d'Schrödinger, permeten conèixer amb precisió l'energia dels estats electrònics que defineixen.

$$E = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Funcions orbitals

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi) \quad E = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

Per a un nombre quàntic n determinat, existeixen n^2 estats energètics degenerats

n	l	m_l
2	0	0
E.g. $n = 2$	1	-1
		0
		+1

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Nomenclatura dels orbitals

Número + Lletra

Número: nombre quàntic principal, n

Lletra: nombre quàntic angular, l

<i>l</i>	<i>Notació</i>	<i>Procedència*</i>
0	<i>s</i>	Sharp
1	<i>p</i>	Principal
2	<i>d</i>	Diffuse
3	<i>f</i>	Fundamental
4	<i>g</i>	
etc.		

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Part radial i part angular

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot A_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

Part radial

<i>n</i>	<i>l</i>	Orbital	<i>R_{n,l}(r)</i>
1	0	1s	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho}$
2	0	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}(2-\rho)e^{-\frac{1}{2}\rho}$
	1	2p	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\rho e^{-\frac{1}{2}\rho}$

$$\rho = \frac{2Z}{n a_0} r$$

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Part radial i part angular

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot A_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

Part angular

Taula 1.5. Part angular per a diferents orbitals atòmics

l	m_l	Tipus d'Orbital	$A_{l,m_l}(\theta, \phi)$
0	0	s	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
1	0	p	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\theta$
	± 1	p	$\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta e^{\pm i\phi}$

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Part radial i part angular

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot A_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

Part angular

l	m_l	Tipus d'Orbital	$A_{l,m_l}(\theta, \phi)$
0	0	s	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
1	0	p_z	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\theta$
	+1	p_x	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta \cos\phi$
	-1	p_y	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta \sin\phi$

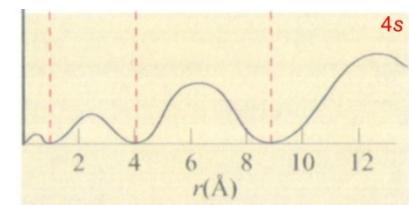
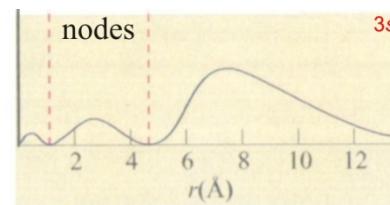
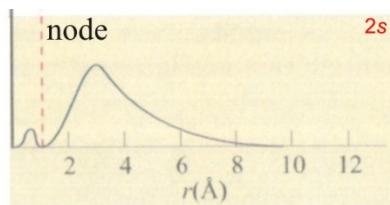
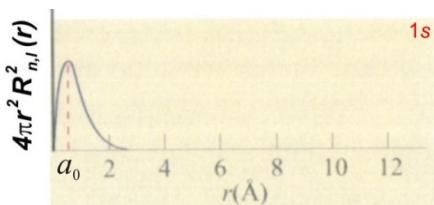
Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Funció de distribució radial

$$D(r) = r^2 R^2(r)$$

Probabilitat de trobar l'electró a una distància determinada del nucli atòmic

Orbitals s ($l = 0, m_l = 0$)



$$D_{n,0}(0) = 0$$

$n-l-1$ nodes radials

$$D_{n,0}(\infty) = 0$$

$n-l$ màxims relatius

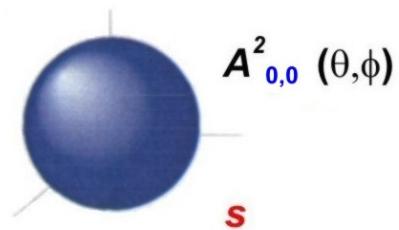
Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Orbitals s ($l = 0, m_l = 0$)

Part angular

$$A_{0,0}(\theta, \phi) = \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \begin{cases} \text{La densitat de probabilitat de trobar} \\ \text{l'electró a l'espai és esfèricament} \\ \text{simètrica} \end{cases}$$

Part Angular

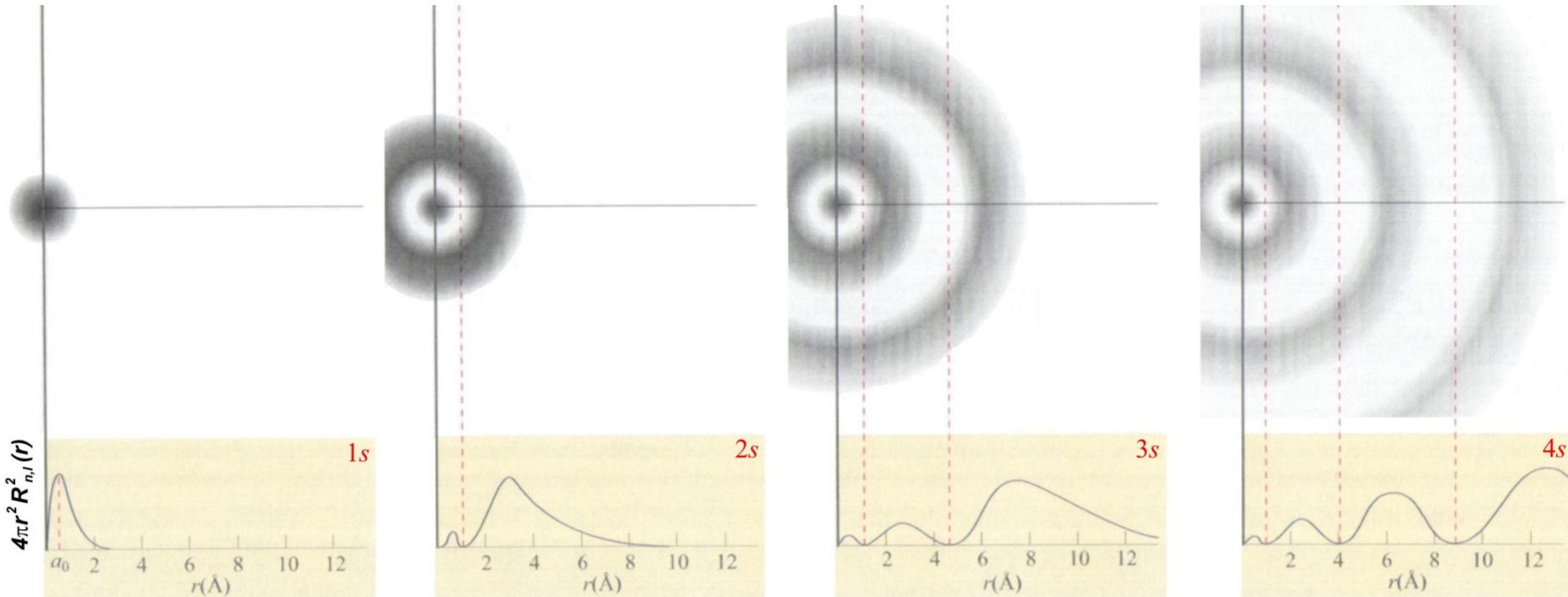


l nodes angulars

Nodes totals: radials + angulars = $n-1$

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Orbitals s ($l = 0, m_l = 0$)



Difusivitat: capacitat d'un orbital per estendre la densitat electrònica per l'espai

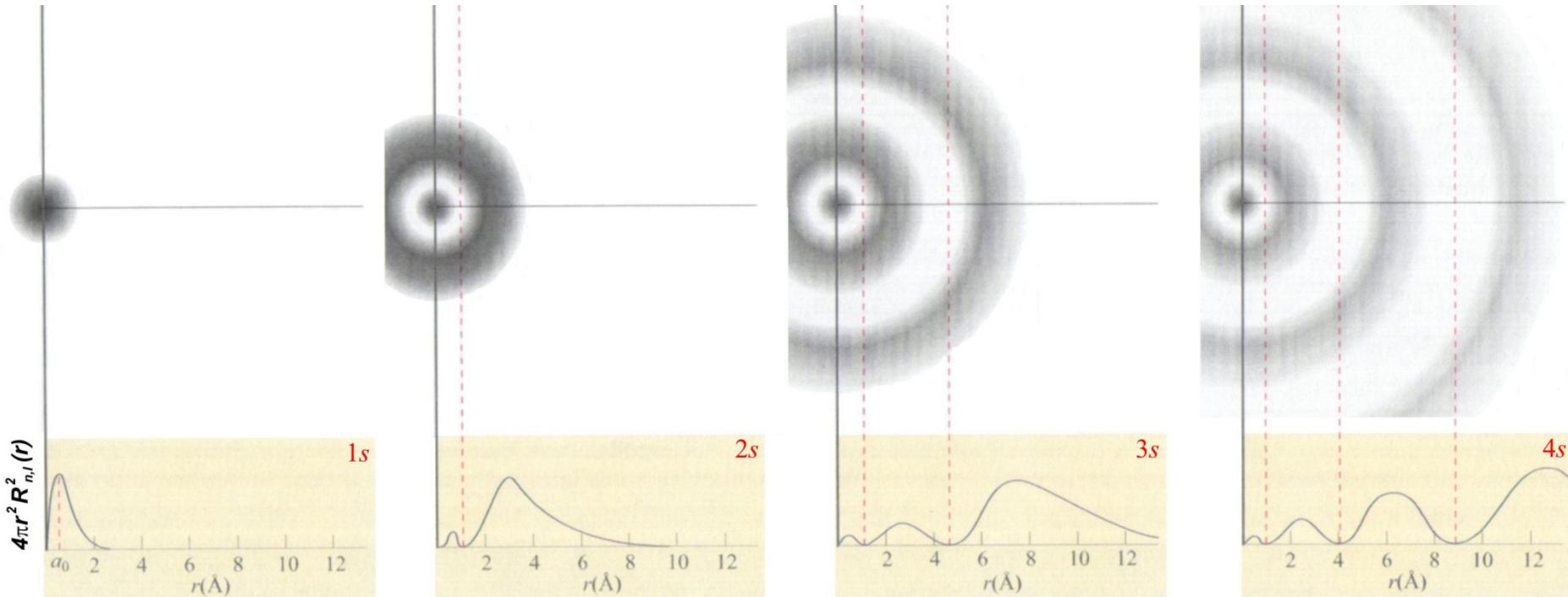
$$\dots > 4s > 3s > 2s > 1s$$

$$\dots > 4p > 3p > 2p$$

$$\dots > 4d > 3d$$

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Orbitals s ($l = 0, m_l = 0$)



Penetrabilitat: capacitat d'un orbital per situar l'electró el més prop possible del nucli

$$1s > 2s > 3s > 4s > \dots$$

$$2p > 3p > 4p > \dots$$

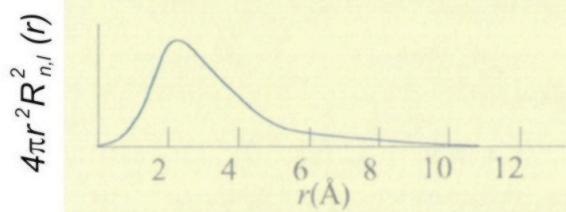
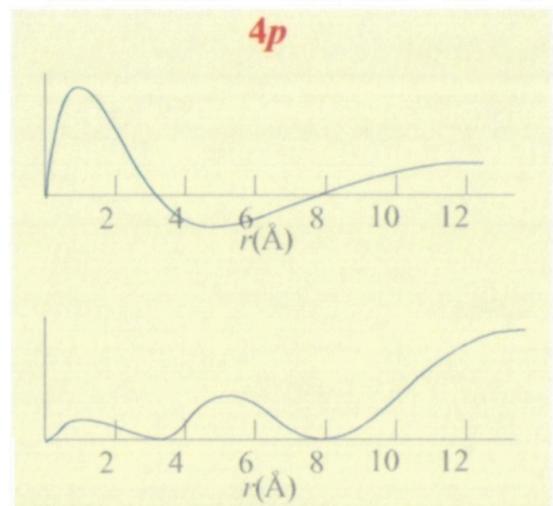
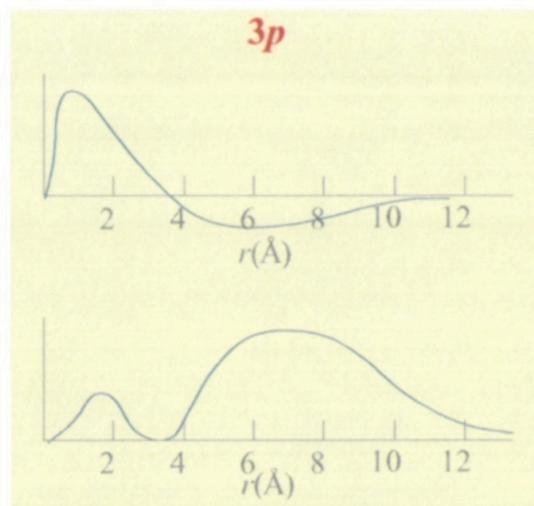
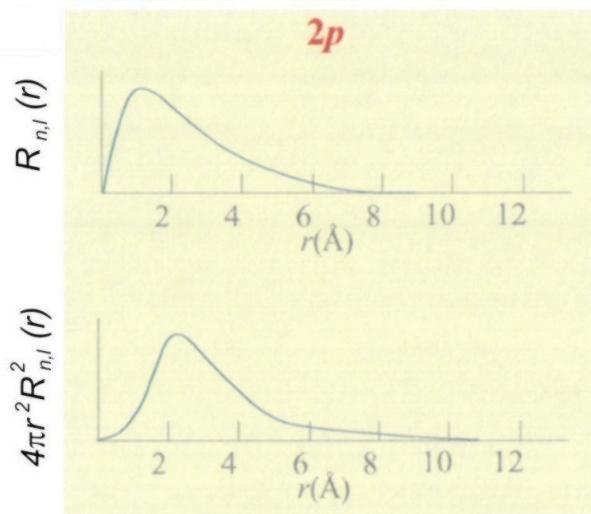
$$3d > 4d > \dots$$

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Orbitals s ($l = 0, m_l = 0$)

Part angular

Part Radial



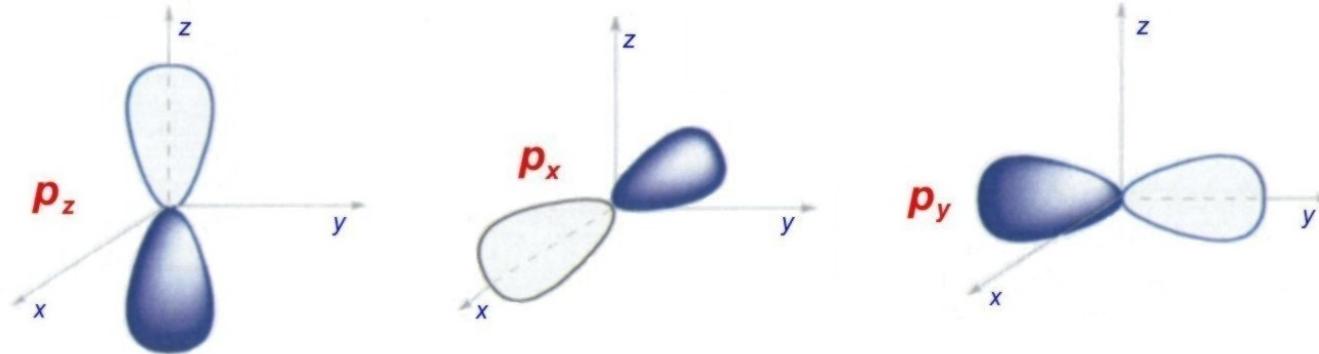
Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Orbitals p ($l = 1, m_l = -1, 0, +1$)

$$A_{1,m_l}(\theta, \phi) = f(\theta, \phi) \iff$$

La densitat de probabilitat de trobar l'electró a l'espai no és esfèricament simètrica i es situa preferentment en algunes zones de l'espai determinades

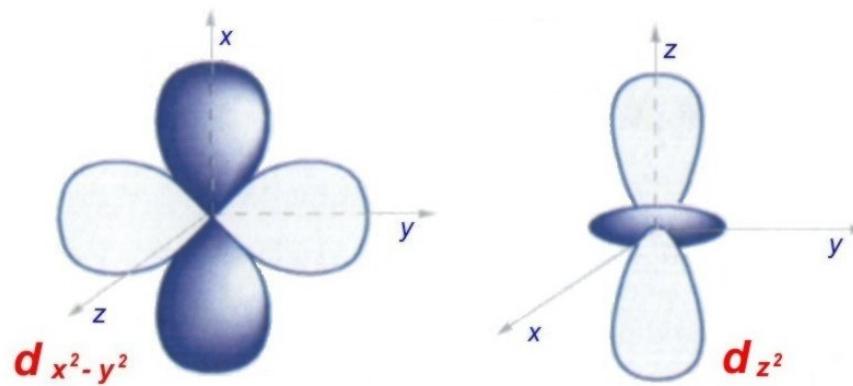
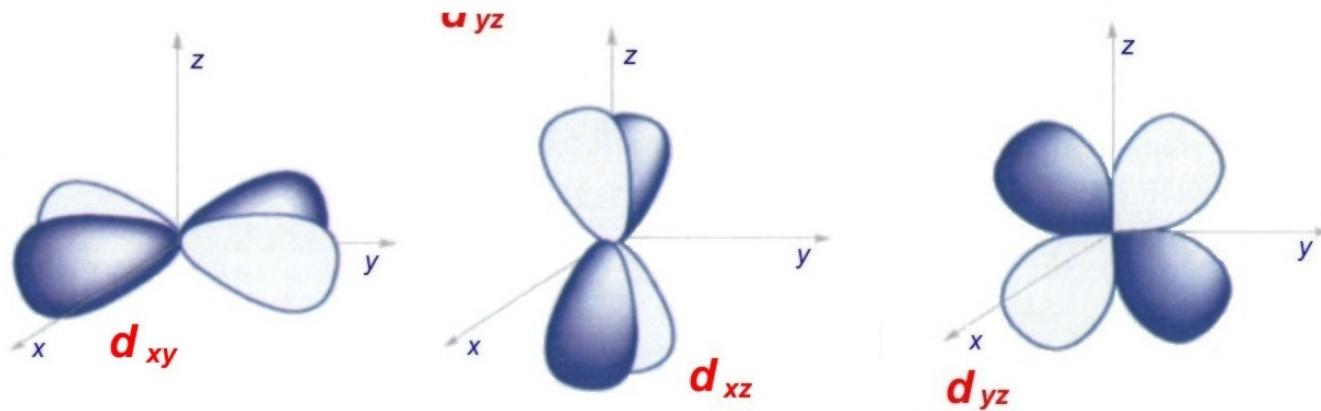
Part Angular

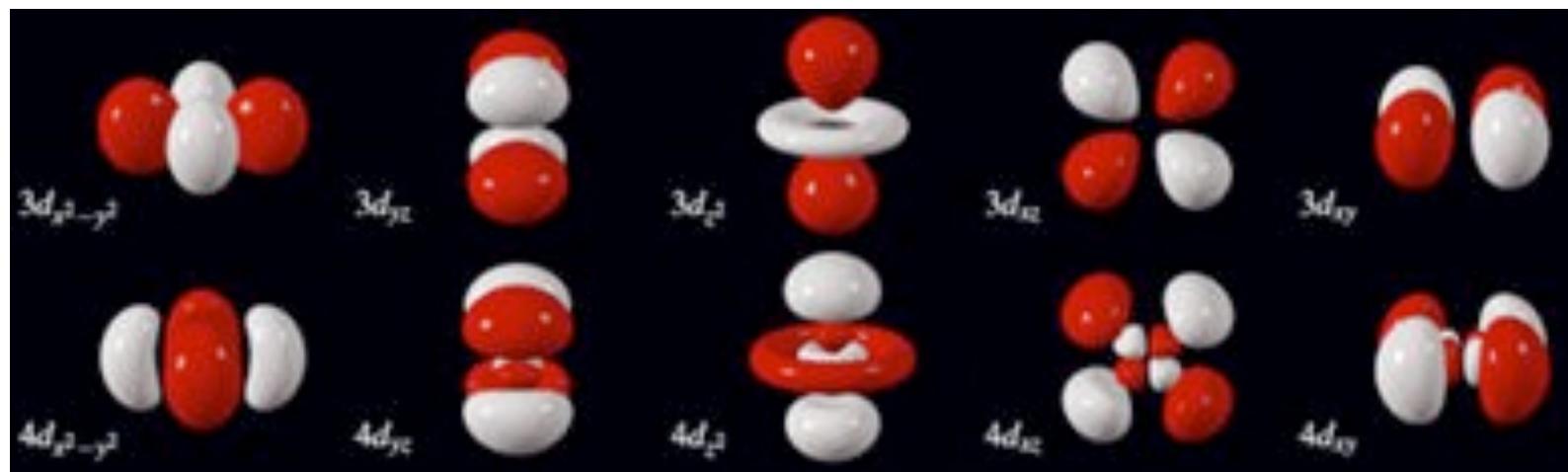
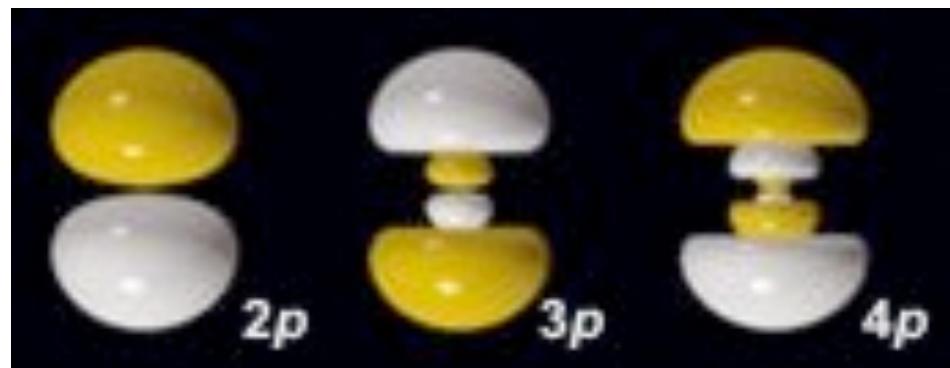


Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Orbitals d ($l = 2$, $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$)

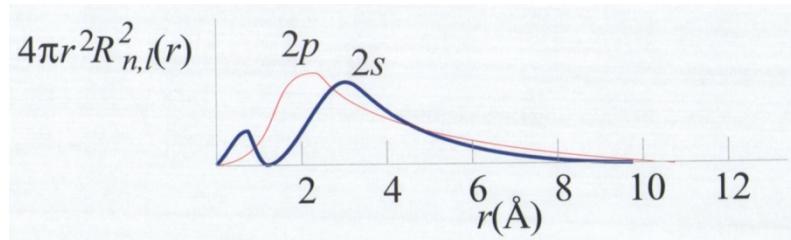
Part Angular





Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Penetrabilitat



$$s > p > d > f$$

$$\rightarrow \quad \langle r_{n,\ell} \rangle = n^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right\} a_0 / Z$$

$$1s: \langle r_{1,0} \rangle = \frac{3}{2} a_0$$

$$2s: \langle r_{2,0} \rangle = 6a_0$$

$$3s: \langle r_{3,0} \rangle = \frac{27}{2} a_0$$

$$2p: \langle r_{2,1} \rangle = 5a_0$$

$$3p: \langle r_{3,1} \rangle = \frac{25}{2} a_0$$

$$3d: \langle r_{3,2} \rangle = \frac{21}{2} a_0$$

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Altres àtoms hidrogenoides: $Z > 1$

$$E = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2} \quad R_{n,l}(r) = f(Z)$$

- Disminució de l'energia dels orbitals
- Modificació de la part radial amb una major contracció dels orbitals
- No modificació de la part angular, i per tant, el manteniment de la forma i orientació dels orbitals.

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

**Nombres
quàntics**

n = 1, 2, 3, ...

Nombre quàntic principal

Determina l'energia de cadascun dels estats d'un àtom hidrogenoide

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Nombres quàntics

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

Nombre quàntic angular

Determina el moment angular orbital de l'electró

Densitat electrònica \propto funció densitat de probabilitat

Responsable de la **forma** de la densitat electrònica

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Nombres quàntics

$$m_l = -l, -(l+1), \dots, 0, \dots, l \quad (2l+1 \text{ valors})$$

Nombre quàntic magnètic

Determina la projecció del moment angular orbital sobre l'eix Z

$2l+1$ projeccions de L

Densitat electrònica \propto funció densitat de probabilitat

Responsable de la orientació a l'espai de la densitat electrònica

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Nombres quàntics

Nombres quàntics d'spin

Els nombres quàntics d'spin sorgeixen de forma natural al resoldre matemàticament el problema utilitzant la mecànica quàntica relativista de Dirac.



Paul A. M. Dirac

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Nombres quàntics d'spin

Per analogia amb la quantificació de l en les funcions orbitals, Ψ_{n,l,m_l}

Funcions d'spin, Ψ_{s,m_s}

$$s = \frac{1}{2}$$

Nombre quàntic angular d'spin

Determina el moment angular d'spin de l'electró

Existiran $2s+1$ projeccions de S sobre l'eix Z

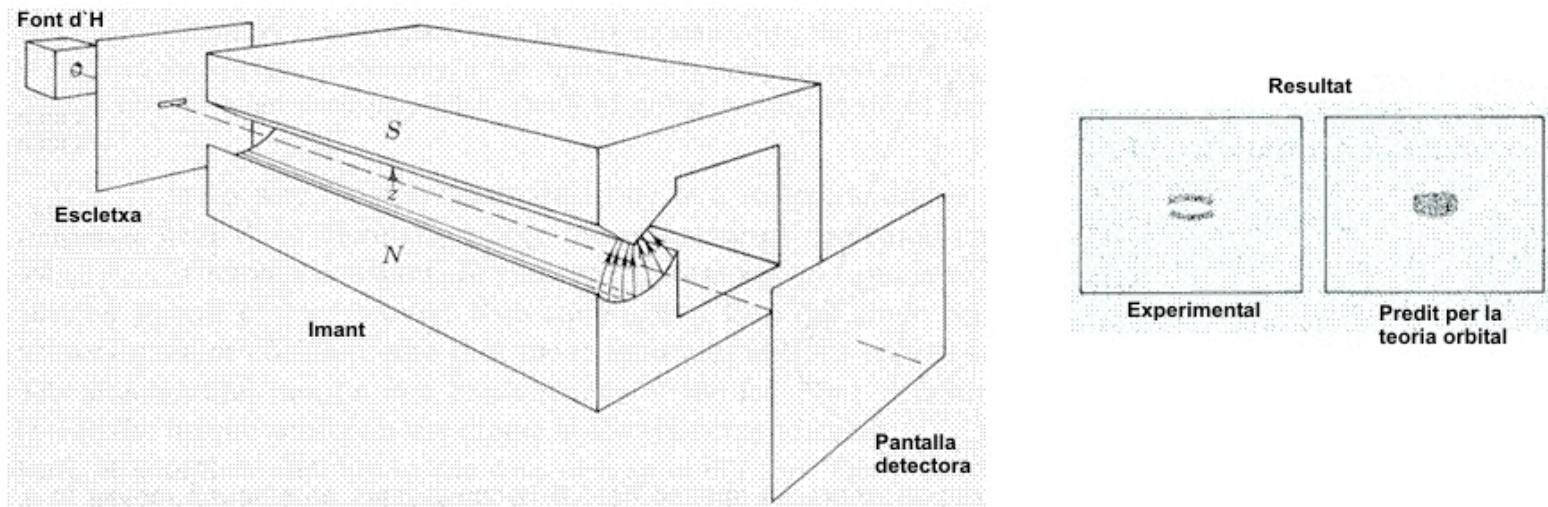
$$\mathbf{m}_s = \pm \frac{1}{2}$$

Nombre quàntic magnètic d'spin

Determina la projecció del moment angular d'spin sobre l'eix Z

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Nombres quàntics d'spin



Experiment de Phipps i Taylor

Àtom d'hidrogen. Orbitals atòmics

Nombres quàntics d'spin

Dues Funcions d'spin:

$$\Psi_{\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}} \quad \Psi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}$$

\downarrow \downarrow
 α β

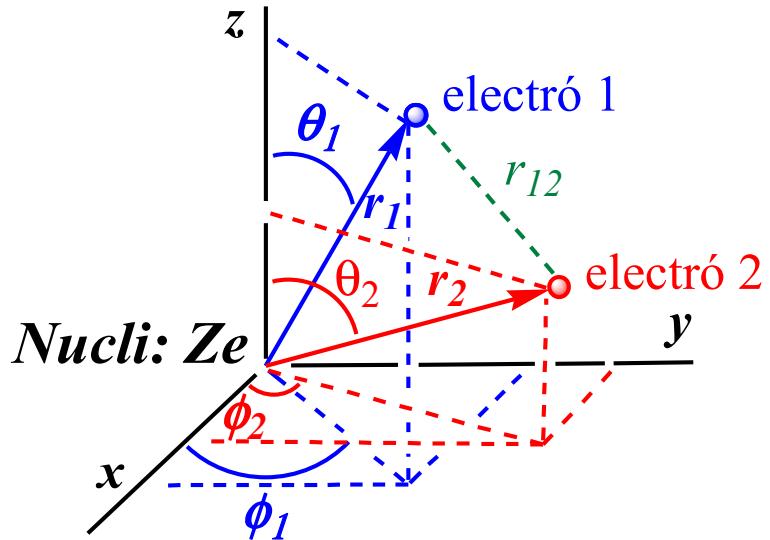
$\Psi_{n,l,m_l,m_s} = \Psi_{n,l,m_l} \Psi_{m_s}$ \Rightarrow **Spinorbital**

Descriu el comportament d'un sol electró

Un electró ve descrit per quatre nombres quàntics

Àtoms polielectrònics

Àtom amb dos electrons



$$\hat{H} \Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) = E \Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2)$$

Irresoluble de forma exacta

No es pot conèixer la trajectòria d'un electró sense conèixer prèviament la de l'altre i viceversa

Àtoms polielectrònics

Aproximació de les partícules independents

Cada electró es mou, independentment dels altres electrons, en el camp elèctric generat pel nucli:

$$\Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) = \Psi_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \Psi_2(r_2, \theta_2, \phi_2)$$

Funcions orbitals d'àtoms hidrogenoides

$$\Psi_1 \Rightarrow E_1 \quad \Psi_2 \Rightarrow E_2 \quad E = E_1 + E_2$$

Generalitzant: àtom amb n electrons

$$\Psi = \prod_{i=1}^{i=n} \Psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad \longrightarrow \quad E = \sum_{i=1}^{i=n} E_i$$

Àtoms polielectrònics

Aproximació orbital

$$\Psi = \prod_{i=1}^{i=n} \Psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad \longrightarrow \quad E = \sum_{i=1}^{i=n} E_i$$

Introduceix en els àtoms polielectrònics la idea d'*orbital* com estat d'un electró dels àtoms

- Un *orbital* d'un àtom hidrogenoide és una solució exacta de l'equació d'Schrödinger i representa un dels estats energètics de l'àtom
- Un orbital d'un àtom polielectrònic és el resultat d'una aproximació i representa l'estat d'energia d'un dels seus electrons

Àtoms polielectrònics



Wolfgang E. Pauli

$$\Psi = \prod_{i=1}^{i=n} \Psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$$

$$\Psi_{n,l,m_l,m_s} = \Psi_{n,l,m_l} \Psi_{m_s}$$

Un *spinorbital* descriu el comportament d'un sol electró



Cada *funció orbital* pot descriure només dos electrons, cadascun d'ells descrit per una *funció d'spin* diferent.

Cap àtom pot contenir dos electrons amb els 4 nombres quàntics iguals

Àtoms polielectrònics

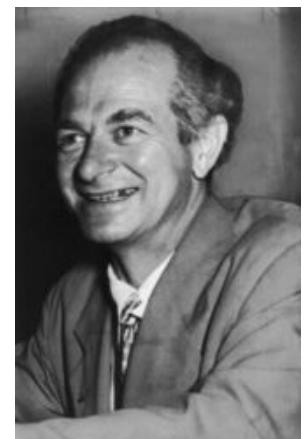
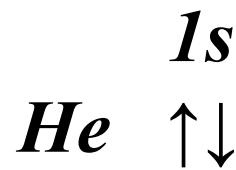
Principi d'exclusió de Pauli

Àtom d'Heli $Z = 2$, 2 electrons

$$\Psi = {}^1\Psi_{1s}^\alpha {}^2\Psi_{1s}^\beta$$

$${}^1\Psi_{1s}^\alpha = \Psi_{1s}\alpha \quad {}^2\Psi_{1s}^\beta = \Psi_{1s}\beta$$

Diagrama de les caixes orbitàliques de Pauling



Linus C. Pauling

Àtoms polielectrònics

Aproximació orbital

Àtom d'Heli $Z = 2$, 2 electrons

$$E = E_1 + E_2$$

$$E = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

$$\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 13,6 \text{ eV} \quad E = -13,6 Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ eV}$$


$$\begin{aligned} Z &= 2 \\ n_1 &= n_2 = 1 \end{aligned}$$

$$E = -108,8 \text{ eV}$$

Experimental: -79,014 eV
(38% d'error)

Àtoms polielectrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Introducció, almenys en part de les interaccions electró-electró

Cada electró es mou, independentment dels altres electrons, en un *camp elèctric efectiu*, que és el camp elèctric generat pel nucli i modificat (disminuït) per la presència dels altres electrons

$$E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2} \text{ eV}$$

$$Z_i^*$$

Càrrega nuclear efectiva que actua sobre un electró descrit per un orbital “i”

- Z és un paràmetre de l'àtom (nombre de protons del nucli)
- Z_i^* pren un valor diferent per cada orbital

Àtoms polielectrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Càcul de les càrregues nuclears efectives: Regles d'Slater

$$Z_i^* = Z - S_i$$

1 S'ordena la configuració electrònica de l'àtom de la següent manera:

$(1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)(4d)(4f)(5s5p)(5d)(5f)(6s6p)$...etc.

2 L'apantallament, S_i , per a un orbital associat amb algun dels grups anteriors és la suma de les següents contribucions:

- (a) Zero per als electrons de grups situats a la dreta del grup considerat
- (b) 0,35 per cada electró del mateix grup que el considerat (0,30 si és un grup $1s$)
- (c) Per orbitals s o p , 0,85 per als electrons situats en el nivell $n-1$ i 1,00 per cada electró més intern.
Per orbitals d o f , 1,00 per a tots els electrons més interns



John C. Slater

Àtoms polielectrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Àtom d'Heli $Z = 2$, 2 electrons

$$1. (1s)^2$$

$$2. S_{1s} = 0,30$$

$$3. Z^*_{1s} = 2 - 0,30 = 1,70$$

$$E = E_1 + E_2$$

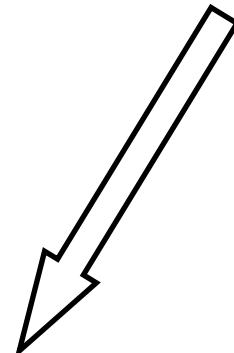
$$E_1 = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z_1^{*2}}{n_1^2} \quad E_2 = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z_2^{*2}}{n_2^2}$$

Àtoms polielectrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Àtom d'Heli $Z = 2$, 2 electrons

$$\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 13,6 \text{ eV} \quad E = -13,6 \left(\frac{Z_1^{*2}}{n_1^2} + \frac{Z_2^{*2}}{n_2^2} \right) \text{eV}$$



$$Z_1^* = Z_2^* = 1,70 \\ n_1 = n_2 = 1$$

$$E = -78,61 \text{ eV}$$

Experimental: -79,014 eV

Àtoms polielectrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Generalitzant: àtom amb n electrons

Energia de l'àtom

$$E = -13,6 \sum_{i=1}^{i=n} \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2} \text{ eV}$$

Energia d'un orbital, i

$$E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2} \text{ eV}$$

Correcció semiempírica

$$E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^{*2}} \text{ eV}$$

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4,0	4,2

Àtoms polielectrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Càrregues nuclears efectives

Self-consistent field (SCF) de Hartee-Fock



Douglas R. Hartree

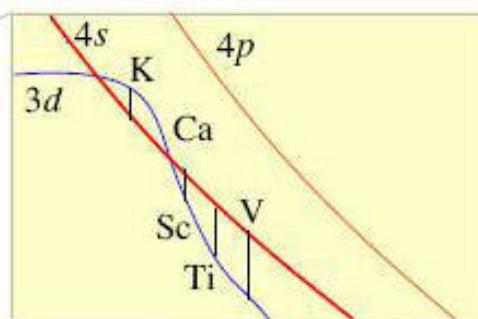
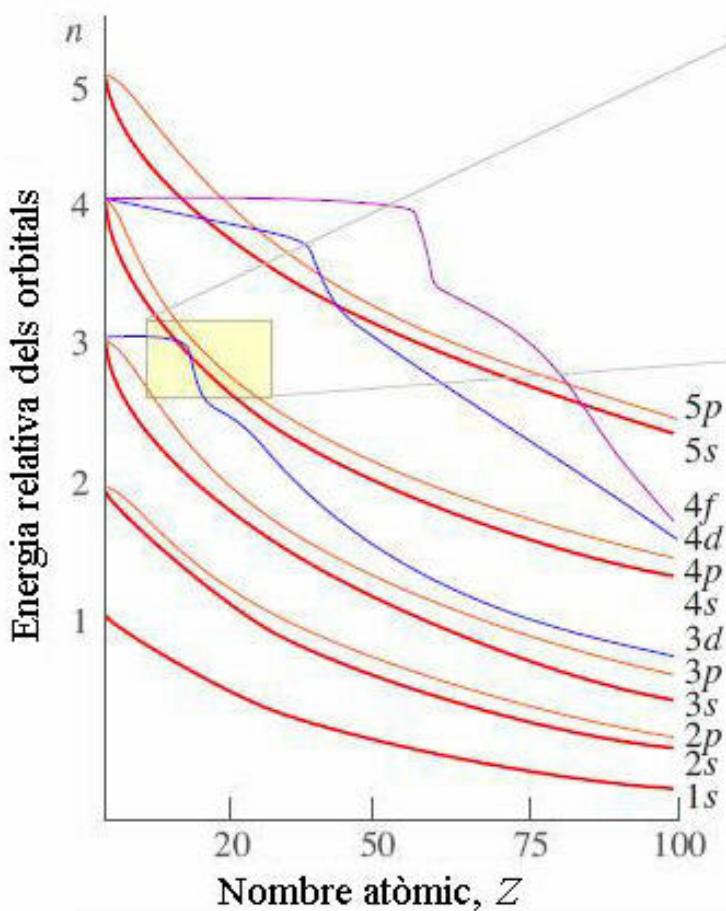


Vladimir A. Fock

Àtoms polielectrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Energia relativa dels orbitals



L'energia depèn de n i l

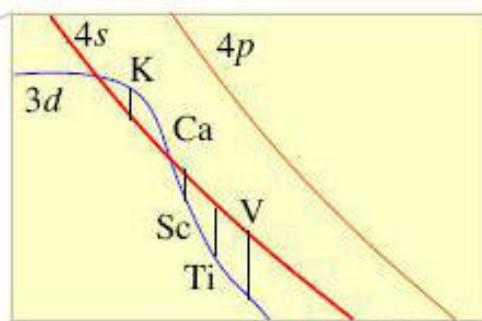
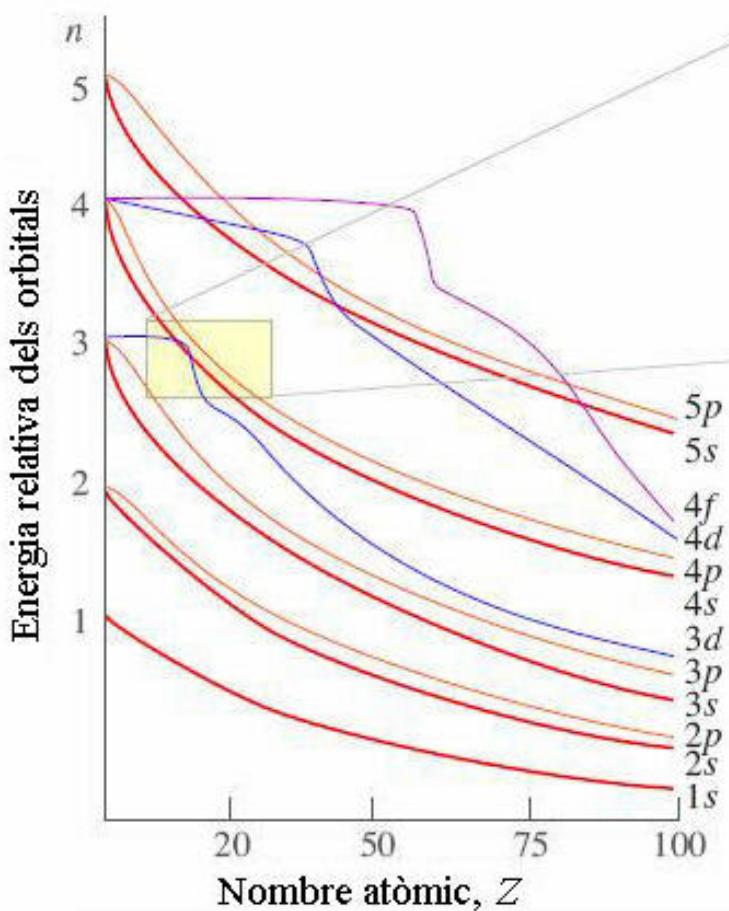
$$E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^{*2}} \text{ eV}$$

Penetrabilitat: $s > p > d > f$

Àtoms polielectrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Energia relativa dels orbitals



Alteracions

K, Ca: $E_{4s} < E_{3d}$

Sc, Ti, V: $E_{3d} < E_{4s}$

Àtoms polielectrònics

Configuració electrònica

La distribució dels electrons d'un àtom en els diferents orbitals.

Configuració electrònica fonamental

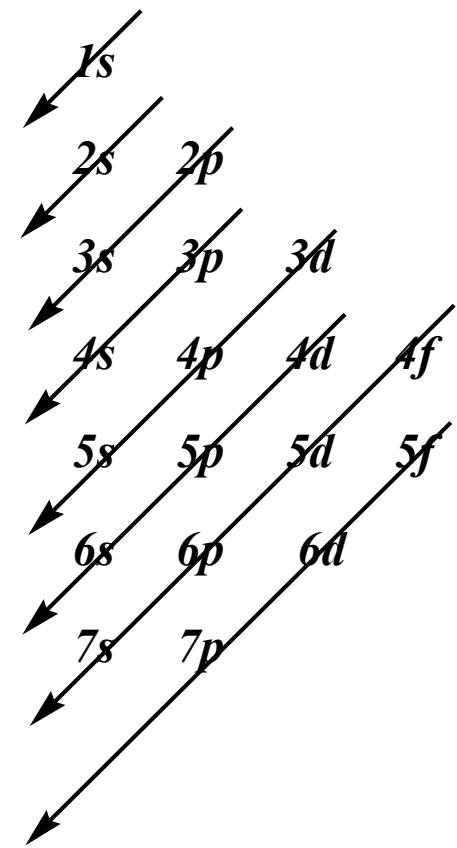
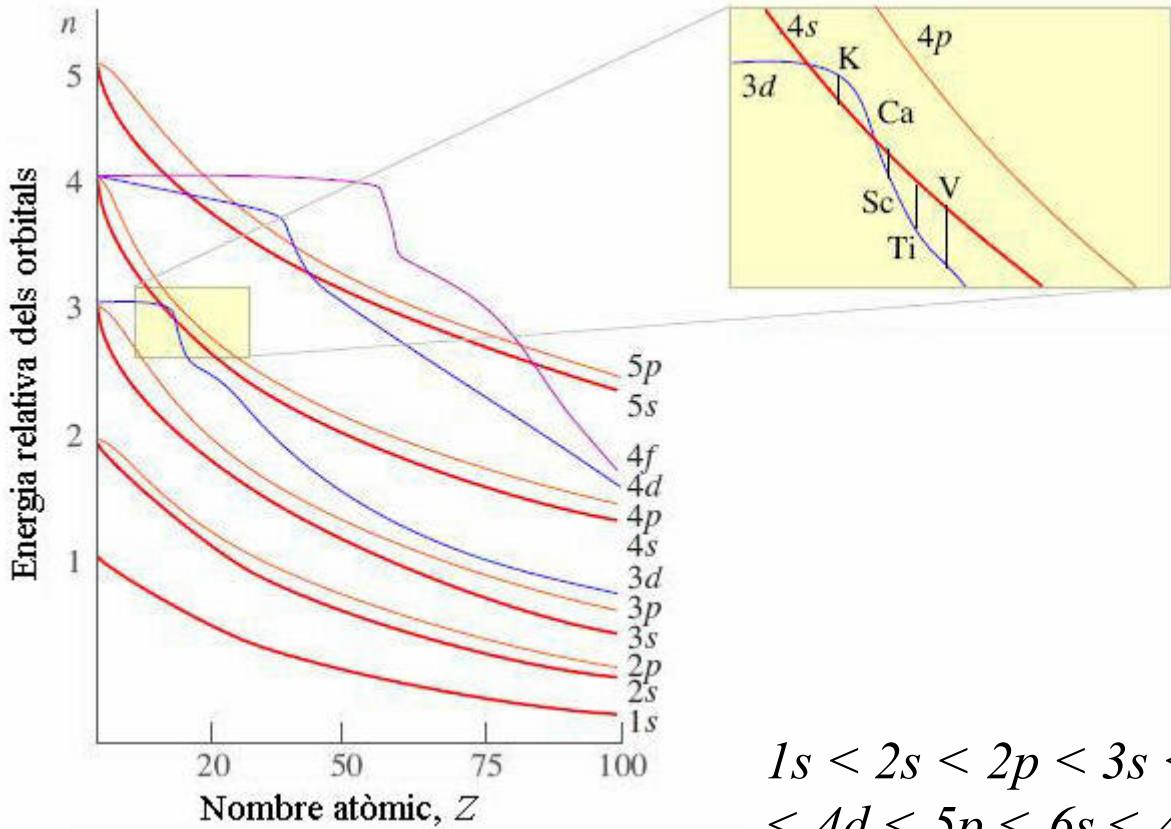
La de l'estat fonamental (estat de mínima energia).

Príncipi d'Aufbau

La configuració electrònica fonamental s'obté omplint els orbitals per ordre creixent d'energia

Àtoms polielectrònics

Principi d'Aufbau



$$\begin{aligned} 1s &< 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \\ &< 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < \\ &6d < 7p \dots \end{aligned}$$

Àtoms polielectrònics

Configuracions electròniques

Configuracions de capa tancada

Quan els orbitals s i p amb el mateix nombre quàntic principal n estan plens d'electrons

$1s^2$	[He]
$[He]2s^22p^6$	[Ne]
$[Ne]3s^23p^6$	[Ar]
$[Ar]4s^23d^{10}4p^6$	[Kr]
$[Kr]5s^24d^{10}5p^6$	[Xe]
$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$	[Rn]

Els electrons que omplen una capa tancada són energèticament molt estables i no participen en les interaccions químiques

Àtoms polielectrònics

Configuracions electròniques

Electrons de la capa de valència

Els electrons que en una configuració electrònica no formen part dels orbitals de les capes tancades

Són els responsables de la major part de les propietats dels àtoms incloent les interaccions químiques

Capa de valència interna i externa

Capa de valència interna: semicapes $(n-1)d^{10}$ i $(n-2)f^{14}$

Electrons de la capa valència interna: no participen en les interaccions químiques

Tl: [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²6p¹

Capa tancada

Capa interna de valència

Capa externa de valència

Àtoms polielectrònics

Configuracions electròniques

Excepcions: metalls de transició

Nb [Kr] $4d^45s^1$ Ru [Kr] $4d^75s^1$ Rh [Kr] $4d^85s^1$ Pt [Xe] $4f^{14}5d^96s^1$

$\Delta E_{(n-1)d-ns}$ calculada: molt petita

Cr [Ar] $3d^54s^1$ Cu [Ar] $3d^{10}4s^1$ Mo [Kr] $4d^55s^1$ Pd [Kr] $4d^{10}$

Ag [Kr] $4d^{10}5s^1$ Au [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^1$

Estabilitat especial de les *configuracions esfèriques*

Configuracions esfèriques: configuracions amb els subnivells, o subcapes, complerts, a la meitat o buits

Àtoms polielectrònics

Configuracions electròniques

Excepcions

En formar cations, els electrons es treuen primer dels orbitals np , després dels ns i finalment dels $(n-1)d$.



Els orbitals $(n-1)d$ permeten que els electrons estiguin més separats entre ells disminuint les repulsions interelectròniques

Estabilitat especial de les *configuracions esfèriques*

Excepcions: metalls de transició interna

La, Ce, Gd, Ac, Th, Pa, U, Np, Cm.



Àtoms polielectrònics

Regles de Hund

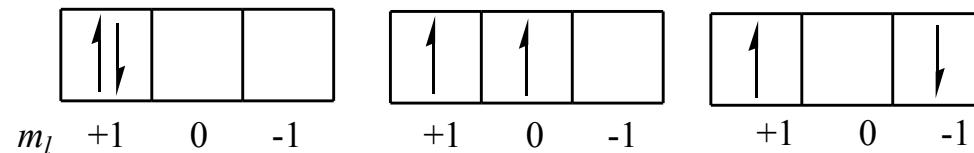
Electrons en orbitals de valència p , d i f no plens

Friedrich Hund



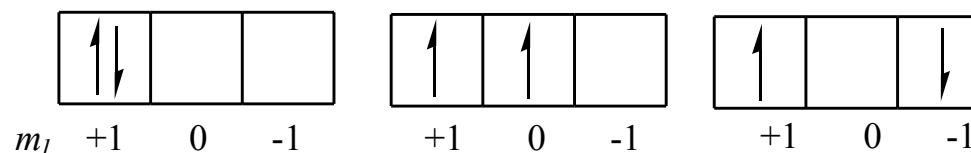
Diferents *estats energètics*

E.g: Configuració p^2



multiplicitat de l'estat electrònic:

$$2S + 1 \quad \text{on} \quad S = \sum m_s$$



$$\mathbf{S = 0}$$

$$\mathbf{2S+1 = 1}$$

Singlet

$$\mathbf{S = 1}$$

$$\mathbf{2S+1 = 3}$$

Triplet

$$\mathbf{S = 0}$$

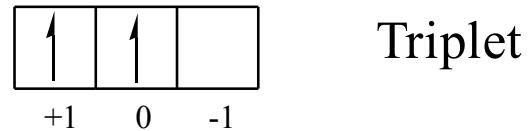
$$\mathbf{2S+1 = 1}$$

Singlet

Àtoms polielectrònics

Regles de Hund

L'estat de mínima energia és aquell que presenta la màxima multiplicitat



La major estabilitat d'una configuració es troba quan hi ha més electrons desaparellats i aquests tenen l'spin paral·lel

La situació amb més electrons desaparellats és energèticament més estable perquè minimitza les repulsions interelectròniques

La major estabilitat en funció del paral·lelisme dels spins te a veure amb l'acoblament spin-òrbita