

CAPÍTOL 5

ESTRUCTURA ATÒMICA

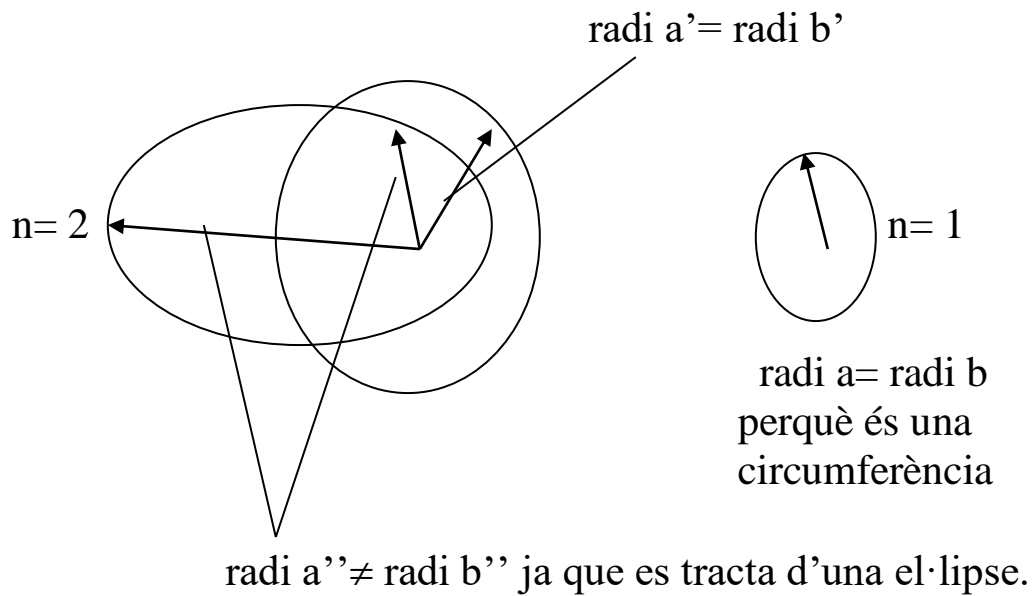
Estructura atòmica i quàntica I:

N^os quàntics i representació atòmica.

a) *primer n^o quàntic* defineix n i *el radi*; sabem, gràcies a la teoria de Bohr, que $r = c \cdot n^2$, on $c = a_0$. Recordem una vegada més que l'espectre només té sentit gràcies als e^- de valència que té el "sistema".

b) representació de l'àtom pot ésser el·líptica (de fet, *el segon n^o quàntic* fa referència a la forma de l'orbital i es designa per k) per tant trobem relació entre els radis de *l'el·lipse* i el seu corresponent n^o quàntic:

Cal tenir present que aquestes diferents *formes de l'orbital* en 2-D corresponen amb el *n^o de ratlles de l'espectre*.



On a, b, a', b', a'', b'' són els radis.
 $a/b = n/k$. La relació a/b és una conjunció entre els n el·lipsoïdals i el n° quàntic k .
 k pot valer de 1 fins a n : $k = 1, \dots, n$.

Però nosaltres usem un n° quàntic diferent a la k : definim l com
 $l = k - 1$, o $l = 0, \dots, (n - 1)$

Si $n = 1, k = 1$ i $a/b = 1$

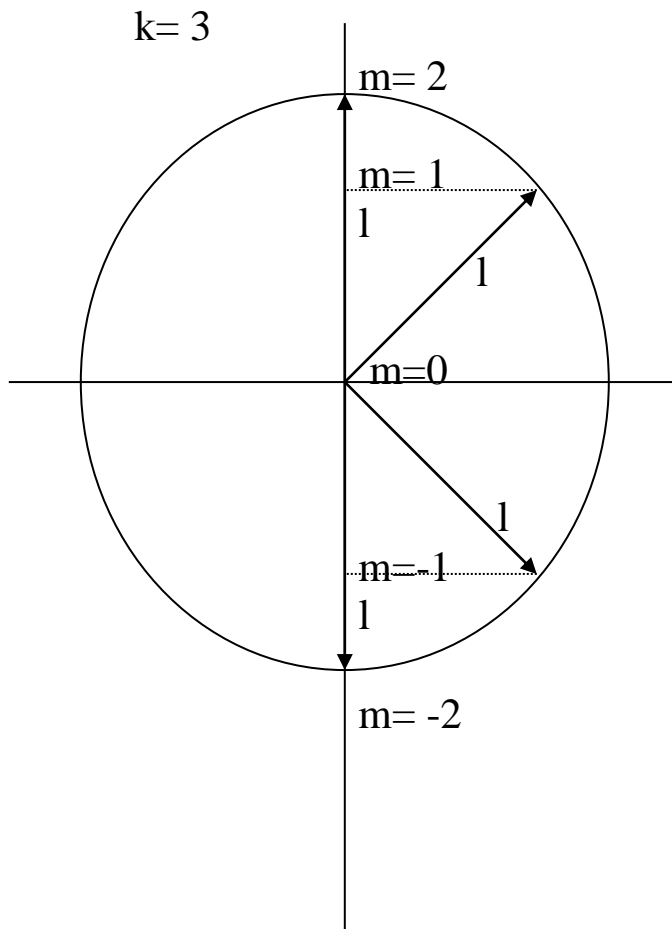
Si $n=2$, $k=1$ i $a/b=2$
 $n=2$, $k=2$ i $a/b=1$

Si $n=3$, $k=1$ i $a/b=3$
 $n=3$, $k=2$ i $a/b=1.5$
 $n=3$, $k=3$ i $a/b=1$

c) l i m també està quantitzat gràcies a l'expressió del $\text{Cos}\alpha$.
Són línees que apareixen gràcies a l'aplicació d'un camp magnètic \vec{H} .

Ens estem referint a l'orientació; \vec{H} i el vector magnètic (m i la regla de la mà dreta) està representada per tal cosinus, el qual ha estat creat per a ser el que indiqui el n° de línees espectrals. (fig.5)

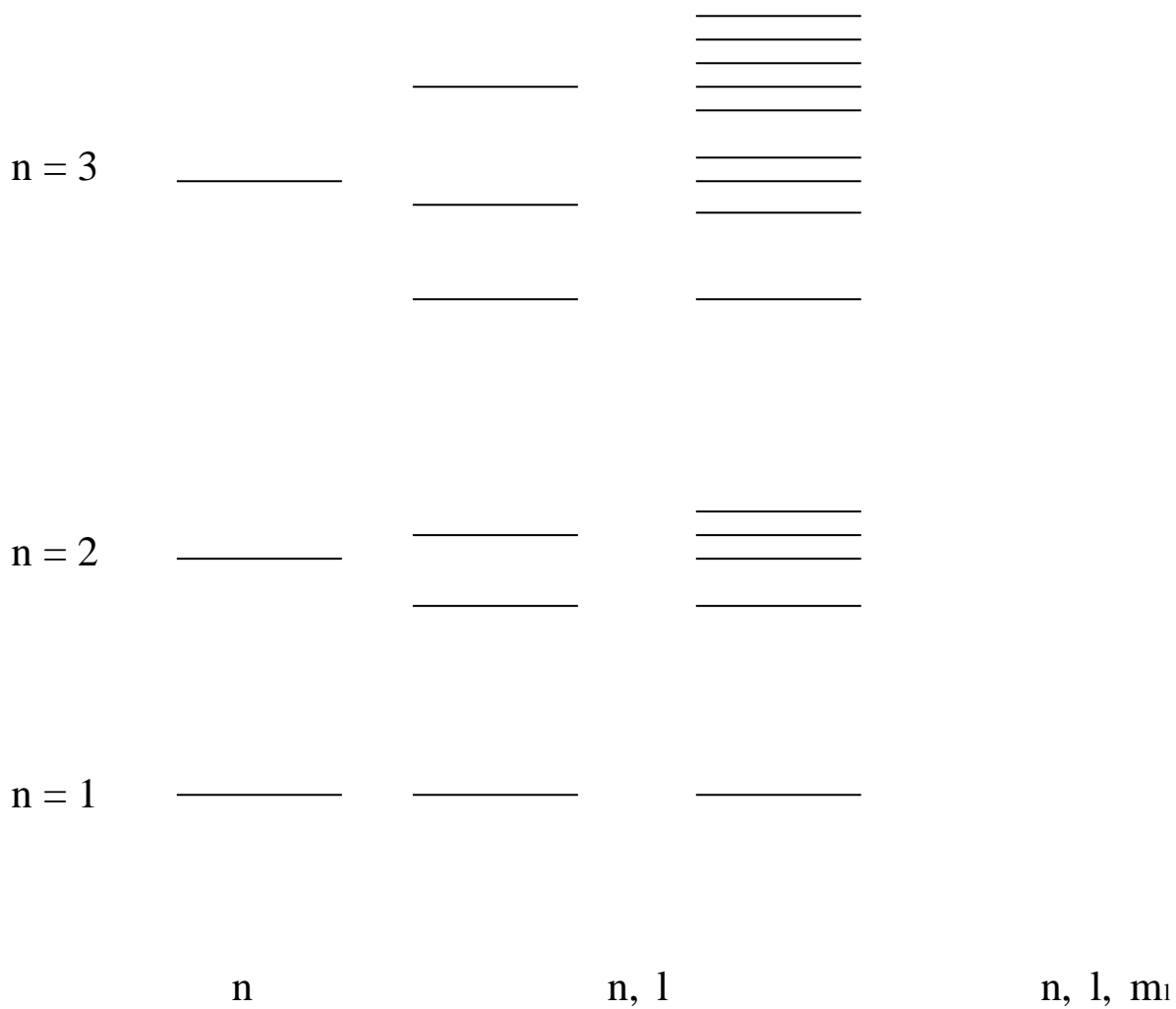
Fig. 5:



Com a decret ha de ser estable, és a dir, que *les línees estiguin escampades de forma geomètrica*.

$\cos\alpha = m_l/k = m_l/l$. On m_l val = 0, +/-1, +/-2,..., +/-l.

Representació dels nivells atòmics:



Ara, tenint en compte *el segon postulat de Bohr*, $m.v.r = n.\hbar$
O $m.v.r = n.h/2\pi$, i mesclant l'expressió anterior amb $\lambda = h/m.v$,
obtenim $2\pi.r = n.\lambda$; n és el n° quàntic principal i segons ell es va
multiplicant la λ .

Quan tenim en compte més d'un e- ja tenim la fórmula per tal que
quedi representat: l'"n" de l'expressió $m.v.r = n.\hbar$

Estructura atòmica i quàntica II:

Tractant amb **quantització**, i aprofundint en el cas del *nº de línees espectrals*, tenim on agafar-nos:

El $\cos\alpha = m_l / l$ on $m_l = +l, (l-1), (l-2), \dots, -l$ i on el nº de línees espectrals és $2l + 1$. Però com que anteriorment vam quedar que l només tenia valors enters, deduïm que \exists un altre factor:

el *desdoblament* posterior que es dibuixa a l'espectre és degut a l'spin de l'e⁻.

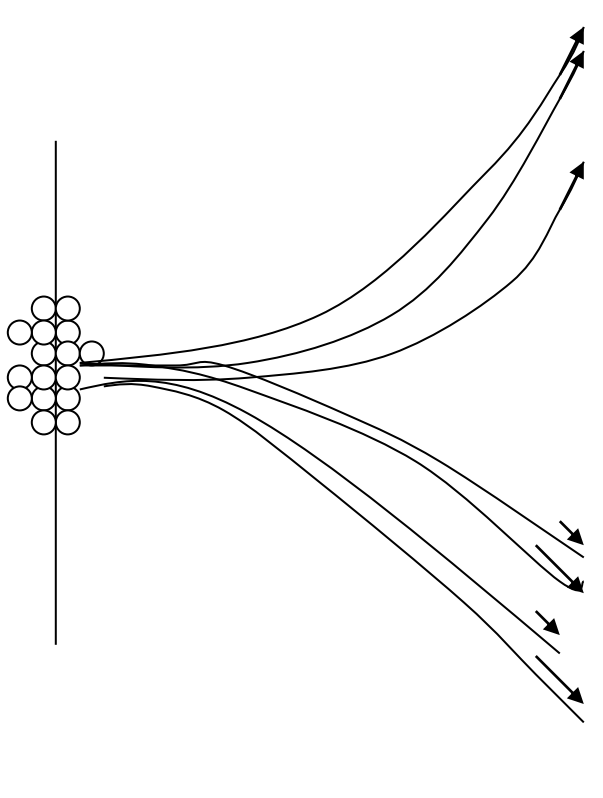
Ara ja podem vislumbrar el nou nº quàntic que inclou tal incident: $\cos\alpha = M / j$ on $j = l + s$ anomenant-se "j" com a **nº quàntic intern** i éssent "s" el *nº quàntic d'spin*.

\exists un *experiment anomenat d'Stern-Gerlach* que es basa en veure com es desvien els cossos o àtoms en rotació, per tant que generen un camp magnètic, al interaccionar amb el camp aplicat:

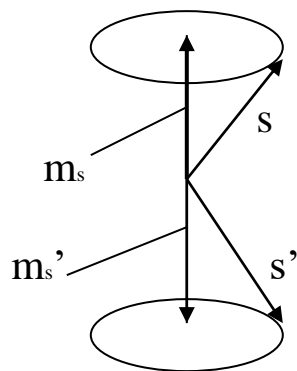
Tal element ha de trobar-se en estat excitat (és a dir que tingui un e⁻ desaparellat) ja que si no no genera cap camp.

Gràcies a aquest experiment podem entreveure què és el 4^{rt} nº quàntic i entendre per què el resultat de "l'exercici" són 2 *feixos* com els que veiem en la fig.6. Era de preveure que hi haguéssin 2 orientacions possibles depenent de la direcció en què es mouen o roten sobre sí mateixos

Fig. 6:



En el següent esquema veiem com és que se neutralitzen els 2 spins (és a dir, quan no existeix estat excitat). Han d'ésser geomètrics, ja que si no es desestabilitzarien. Tenint present que $m_s=1/2$ i $m_s'=-1/2$.



Tenint present que $m_s=1/2$ i $m_s'=-1/2$.

El $\cos\alpha$ de l'orbital $1s^2$ és infinit, ja que $j=1+s=0+0$.

Nº de M's és $2j+1$,

ja que $M=j, (j-1), (j-2), \dots, -j$. Que és com s'ha descobert que convergeixen amb el nº de línees espectrals (o $\cos\alpha$) i amb la forma dels girs de l'electró en el marc esfèric de l'àtom.

$2j+1 \longrightarrow$ te revela el nº de línees espectrals.

Posem un exemple:

$l=1$ i $s=1/2$. Llavors $j=3/2$, i consegüentment $\cos\alpha=(3/2)/(3/2), (1/2)/(3/2), (-1/2)/(3/2), (-3/2)/(3/2)$.

Un altre:

Si tenim un espectre amb 3 línees, $2j+1=3$; per tant la j valdrà 1 i el curiós és que $M=1, 0, -1$.

I un més encara:

Si $2j+1=4$, $j=3/2$ i $M=3/2, 1/2, -1/2, -3/2$.

Aufbau: defineix que un nivell d'E molecular o funció d'ona molecular se pot representar com a una combinació de nivells o orbitals atòmics.

$H\Psi = E\Psi$, on E coincideix amb el valor de $E=R \cdot (1/n^2)$, per tant, tal **equació d'Schrödinger** és plausible.

“Les fotos” que se treuen a partir de cada *intèrval de E* (ΔE , lligat a E , lligat a n , lligat a r), com veurem en un altre capítol, definiran la forma de l'orbital, cosa que designarem com a Ψ .

Regla de Hund: diu que en un mateix nivell tenen menys E els espins no aparellats que pas els que ho estan. Aleshores se tendeix a la “màxima entropia” (dins d’un mateix nivell, però). Això pot entendre’s com que se busca la E de repulsió e⁻-e⁻ menor.

Ara conectarem, encara que sigui per unes poques línees, amb l’enllaç covalent referit a molècules diatòmiques:

TOM:

1s_a 1s_b
1/2 1/2



-1/2 -1/2



1s_a 1s_b
1/2, -1/2



1/2, -1/2



1s_a 1s_b
1/2 -1/2

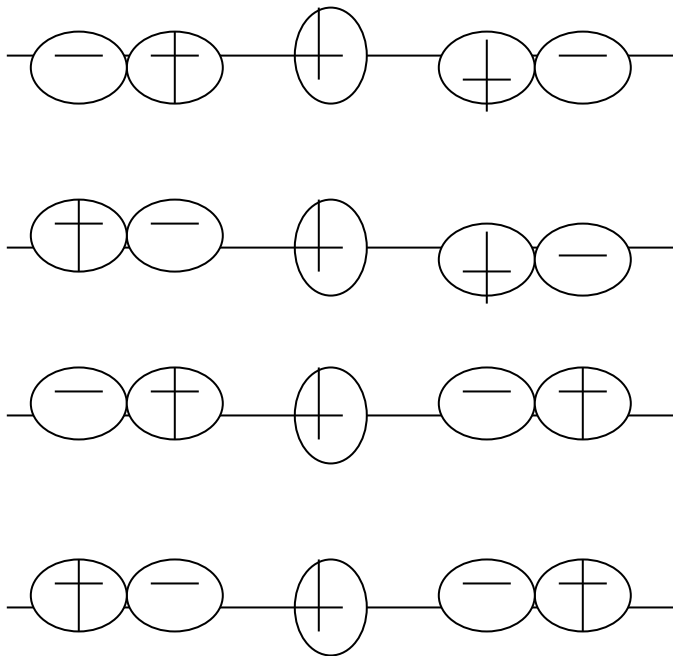




-1/2 1/2



Més de la TOM:

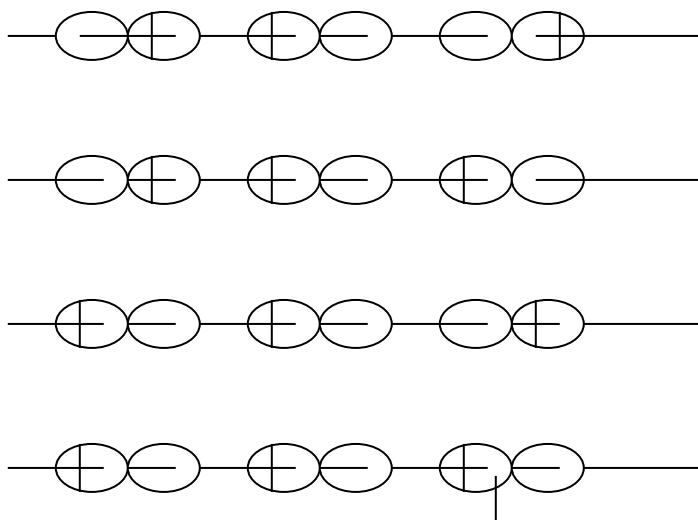
	B	A	B
Factors:	1/4	1/2	1/4
	+	+	+
	+	+	-
	-	+	+
	-	+	-



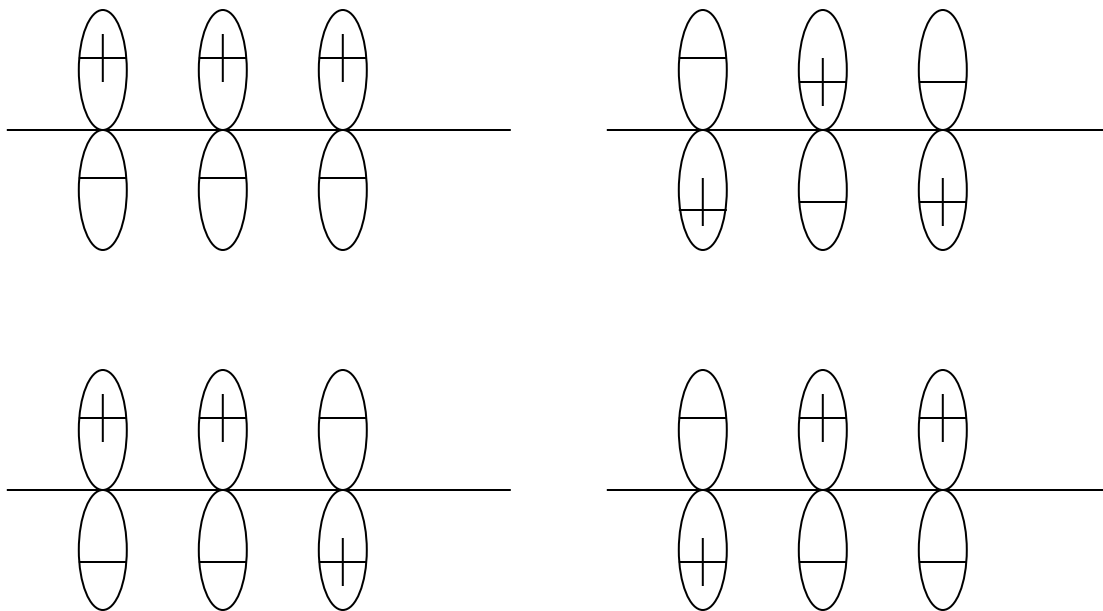
Mentre que l'altre representació és la de signe oposat; és el mateix però enlloc de usar  usem . (τ).

	B	A	B
Factors:	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
	+	-	-
	-	-	+
	-	-	-
	+	-	+

I ara, la mateixa disposició entre els electrons però referint-nos a l'orbital p_z de l'àtom central (A)



Mentre que en el cas oposat els signes van a la inversa.
 En el cas dels p_x i p_y es produeix el mateix cas que en el p_z .



Però, com ja sabem del capítol d'Enllaç Químic Covalent “només surten premiades” les Ψ que compleixen les normes establertes: igual simetria, energies similars, i solapament constructiu (i sobretot cap repetició).

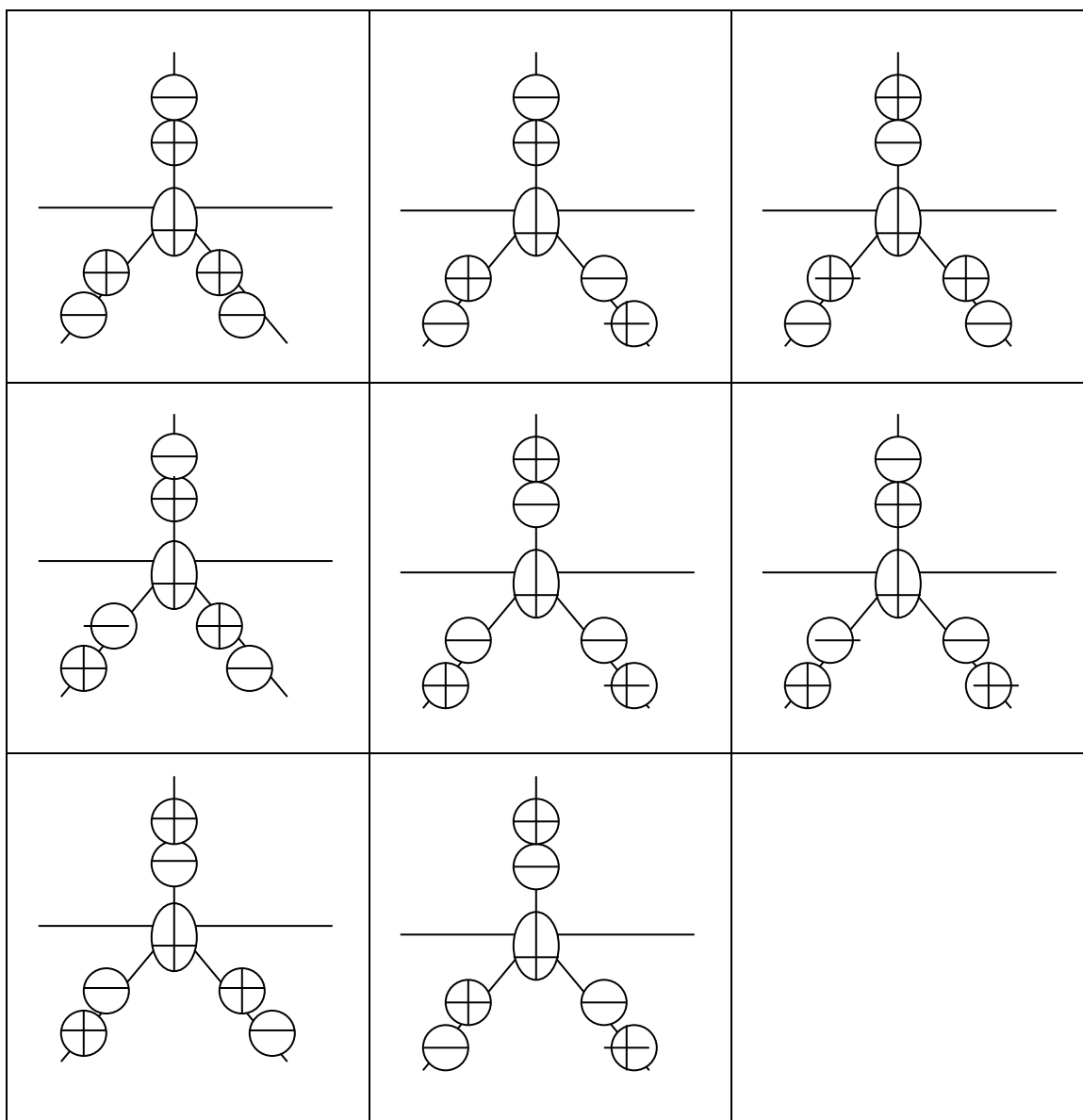
I continuem amb la molècula AB_3 :

	B	A	B	B
Factors:	1/6	1/2	1/6	1/6
	+	+	+	+
	+	+	-	+
	-	+	+	+
	+	+	+	-
	-	+	-	+
	-	+	+	-
	+	+	-	-
	-	+	-	-

Ara obviarem la distribució d' e^- de signe oposat perquè és la mateixa però canviada de signe (ja comentat a (τ)).

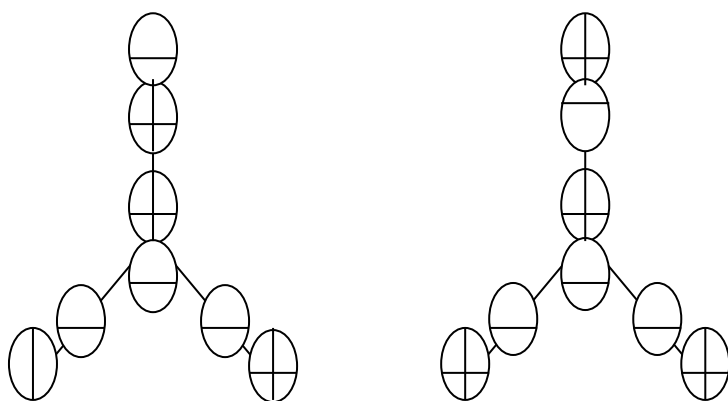
Si ara representem amb orbitals l'enllaç TOM corresponent a tal molécula tipus AB_3 haurem de referir-nos a la fig.7 per orbitals enllaçants i antienllaçants, i on els enllaços π també segueixen les mateixes regles (i igualment amb els no enllaçants, com veurem a la fig.8)

Fig. 7(a):



Tal i com he combinat en la fig.7(a) els orbitals d'A i de B (concretament ns_A i np_{xB}) de manera que se contemplin totes les possibles combinacions de signes, podem fer el mateix amb np_{yA} i np_{xB} ; us mostro l'estructura de 2 d'elles:

Fig. 7(b):

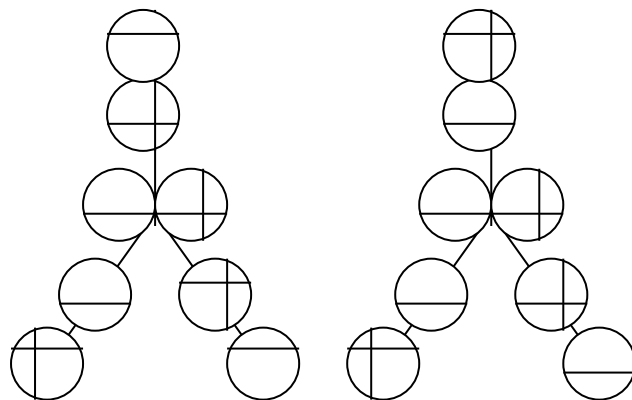


etc...

la resta de possibilitats acaba sumant 8 [igual que a la fig. 7(a)].

Quan a la la combinació d'orbitals np_{xA} i np_{xB} també ens hi trobem:

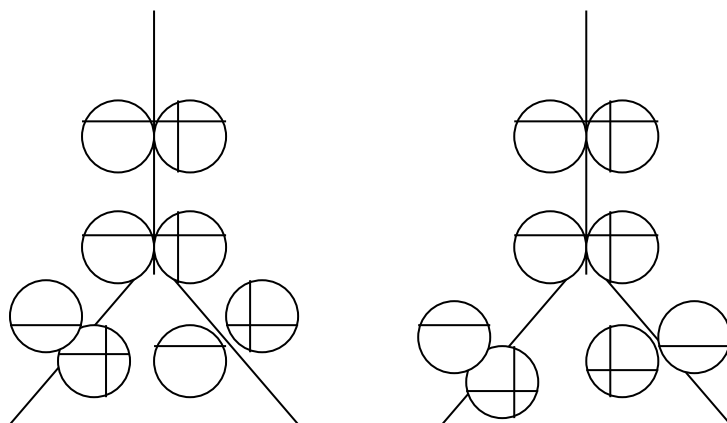
Fig 7 (c):



etc...

Fig. 7 (d):

ara combinem np_{yA} amb np_{yB} :



etc...

Fig. 7 (e):

Continuem mostrant les combinacions; ara són n_{SA} i $n_{p_{yB}}$; i com sempre només en dibuix 2 per a deixar-vos l'exercici d'acabar-ho:

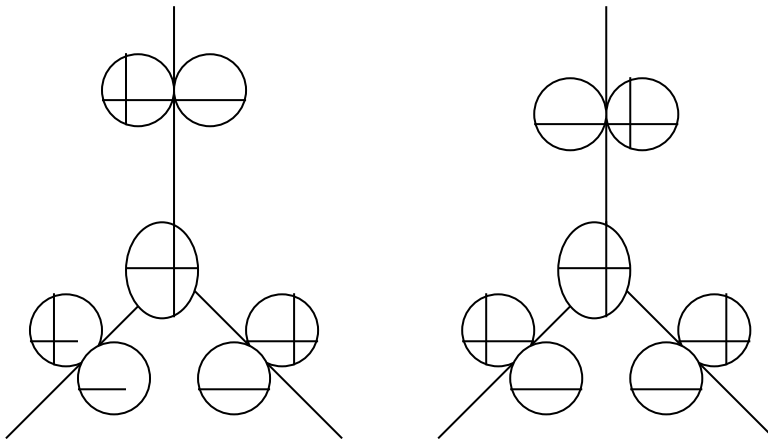
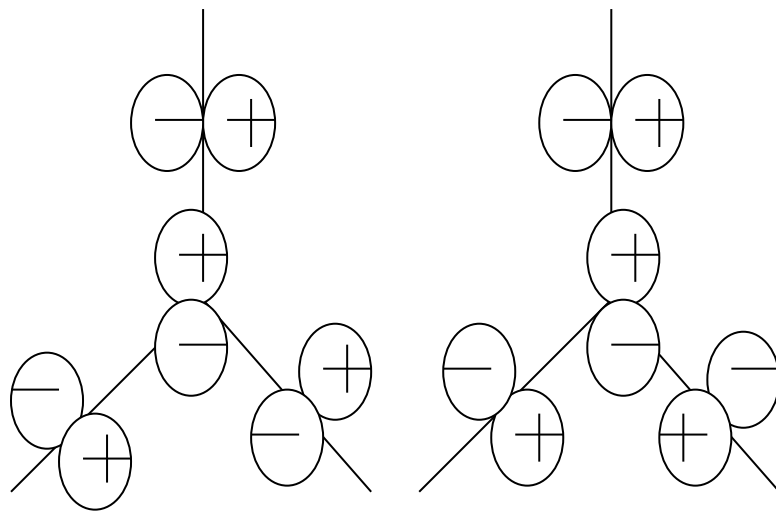
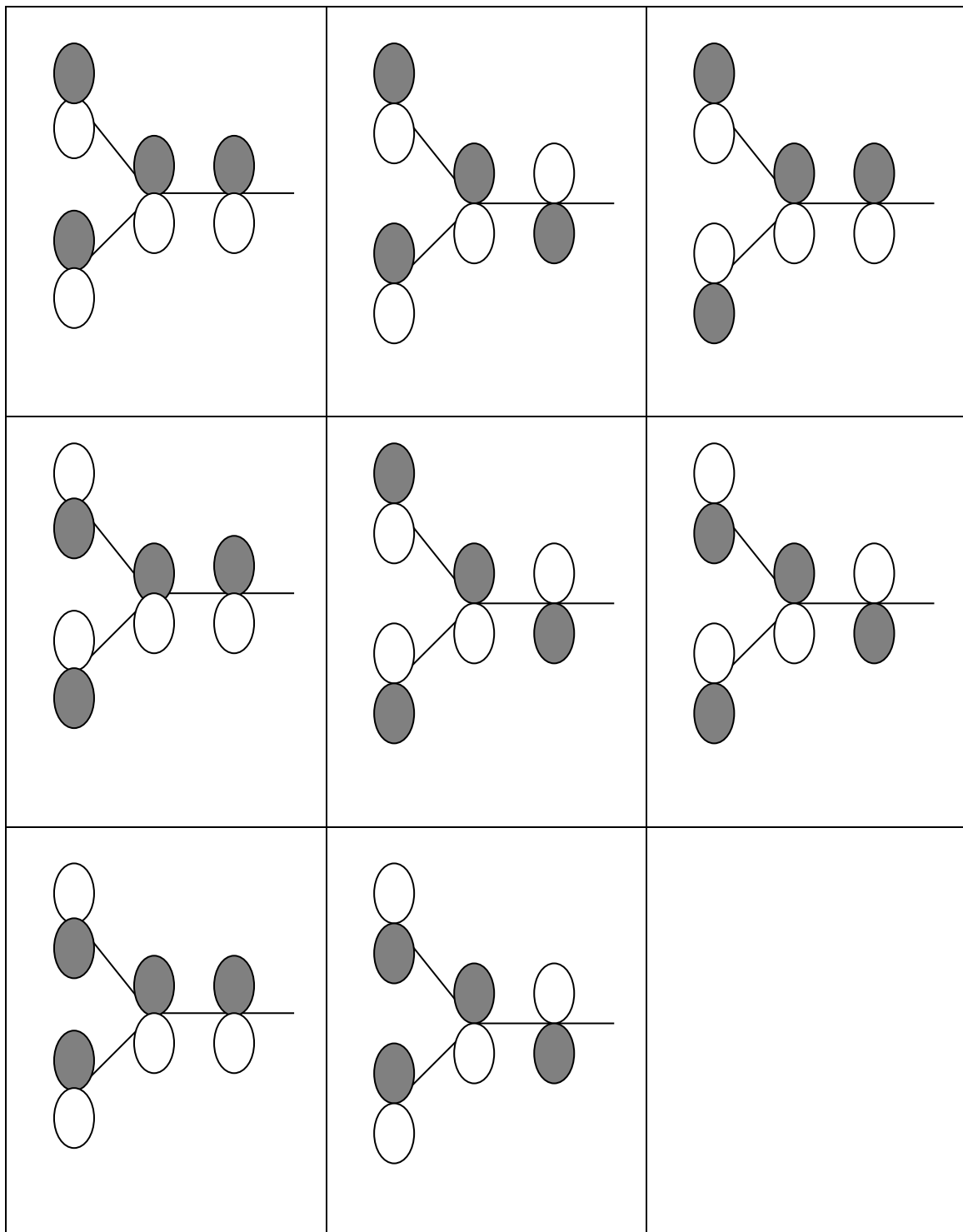


Fig. 7(f):



També us deixo les demés 6 combinacions per a vosaltres.

Fig. 8:



Atenció que tant la fig (d), (e) com (f) són considerades no enllaçants perquè no se solapen prou.