

ESTRUCTURA DE LA MATÈRIA

1.- Teories Atòmiques

1.1.- Demòcrit

Al segle V aC en l'època dels presocràtics que varen ser els primers físics, hi podem trobar dues escoles molt diferenciades que es preguntaven per l'estructura de la matèria. La *Monista*, encapçalada per Tales, que defenien que la matèria estava formada per un sol material(aigua , aire...) i la Atomista o *Pluralista* de Leucip i els seus deixebles Anaxàgores i Demòcrit que defenien una matèria plural formada per diverses substàncies.

La importància de Demòcrit és que va intuir que la matèria estava formada per una sèrie de partícules indivisibles a les que anomena àtoms. També va dir que aquestes partícules en moviment donava lloc a xocs que a la seva vegada formaven els diferents cossos que serien diferents segons foren diferents els àtoms.

El que diferenciava a Demòcrit de Anaxàgores era que no concebia la unió dels àtoms com una conseqüència divina i per això encara que no es basa en l'experimentació es pot considerar una teoria de vessant científica.

Però aquestes idees eren contraries a les idees de Plató, que encara que n'era coneixedor no li va donar importància i no les va registrar. Les seves idees eren contraries i Aristòtil, filòsof de gran influència, també les considerava errònies i basa totes les seves idees en una matèria formada pels quatre elements(foc, terra, aire i aigua) obtinguts de les 4 propietats fonamentals de la matèria(calor, fred, humitat i sequedat) . A aquests 4 elements es va afegir un quint element, l'èter, com el element per on es movia la llum. Però aquestes idees encara que no oblidades, varen ser aparcades fins a 23 segles després .

1.2.- Dalton

Durant el segle XVII ressorgeix la idea de la teoria atòmica, Boyle entre altres va dir “ no pareix absurd imaginar que en la Primera producció dels Cossos compostos, la Matèria Universal, de la qual estan formats ells i les altres parts

de l'Univers, estigues realment dividida en petites Partícules de diverses formes i tamany i dotades de moviment...”.

Newton, un atomista fervent, suposa que estes partícules es veuen atretes en distàncies petites, però no va ser fins que John Dalton dotà els àtoms dels elements d'uns pesos determinats i diferents que va ser una idea totalment acceptada. La seva teoria basada en les diverses lleis fonamentals, estudiades en aquell període, ens diu:

- 1) Els elements químics estan constituïts per partícules de matèria molt petita i indivisible, anomenades àtoms.
- 2) Els àtoms d'un mateix element són tots idèntics i diferents dels d'altre element. Cada element està caracteritzat pel pes dels seus àtoms.
- 3) Les combinacions per a formar compostos es produeixen per relacions numèricament senzilles.

Encara que estesa no tots acceptaven les teories de Dalton , però els estudis posteriors van facilitar la seva acceptació general.

2.- Models atòmics

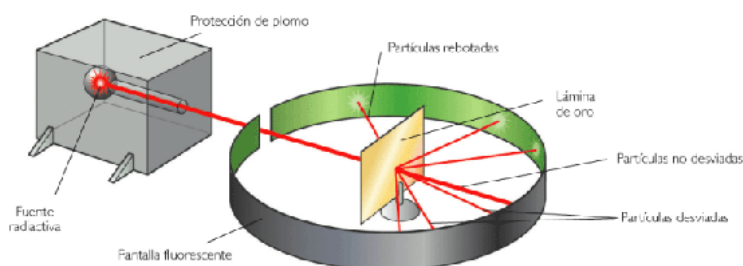
2.1.- Primers models

Quan Dalton recupera les idees atomistes, molts científics comencen a investigar en aquest camp tant per a comprovar la seva veracitat com per a demostrar la seva equivocació. El descobriment del electró per Thomson, marcà l'inici de la creació del models atòmics.

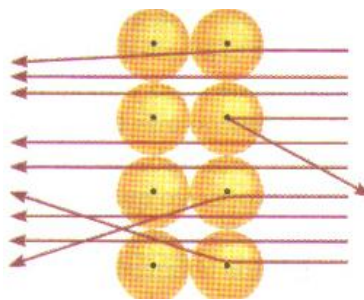
Els primer models varen ser els Models de Kelvin (1902) que dia que l'àtom era una esfera carregada positivament i els electrons estaven incrustats a dintre de la massa positiva com llavors de síndria. Un any després , JJ Thomson va diferir en que encara que si teníem una massa carregada positivament els electrons es trobaven encastrats com si fossin panses d'un pastis. Al 1904 Nagaoka, va donar el seu model saturnià, on considerava uns electrons girant al voltant d'un cos central positiu. Encara ser el més correcte, va passar desapercbut .

2.2.- Rutherford

A principis del segle XX, Rutherford estudiava els elements radioactius i en concret l'emissió de les partícules α que va identificar amb àtoms de Heli. Junt a Geiger i Marsden entre altres formaven un equip d'investigació en Manchester on bombardejaven finíssimes làmines d'or amb aquestes partícules radioactives.



En 1911, Rutherford pensà que les desviacions molt grans observades en ocasions, quan les partícules α travessaven la matèria podien explicar-se si suposàvem que cada àtom estava format per una partícula petita positiva, rodejada d'electrons situats a distàncies relativament grans de la primera, anomenada nucli. Per aquesta raó, els àtoms d'Heli podien travessar la matèria, però eren fortament desviades al apropar-se al nucli positiu. Si xocaven directament eren repel·lits en sentit contrari.



S'anomenà Protó al nucli d'hidrogen amb una carrega igual però oposada al electró

El Model de Rutherford, mantenia el plantejament de Thomson, de què els àtoms posseeixen electrons, però la seva explicació sostenia que tot àtom estava format per un nucli i una escorça. El nucli devia tenir la càrrega positiva, un radi molt petit i en el que es concentrava gairebé tota la matèria de l'àtom. L'escorça estaria formada per un núvol d'electrons que orbiten al voltant del nucli.

Segons Rutherford, les òrbites dels electrons no estaven molt ben definides i formaven una estructura complexa al voltant del nucli, i li conferien una mida i una forma indefinida. També va calcular que el radi de l'àtom, segons els

resultats de l'experiment, era deu mil vegades major que el mateix nucli, la qual cosa implicava un gran espai buit en l'àtom.

El model de Rutherford basat en principis de la mecànica clàssica, no podia explicar alguns fets que s'havien descobert:

Donat que la força atractiva de Coulomb proporciona la força centrípeta necessària per tal que l'electró es mantingui en òrbita, la teoria electromagnètica clàssica diu que l'àtom en aquestes condicions hauria de ser elèctricament inestable, ja que l'electró accelera quan es mou circularment i per tant irradia energia electromagnètica de freqüència igual a la del seu moviment. Així, l'electró que es mou al voltant del nucli aniria perdent energia i acabaria movent-se en espiral fins xocar contra el nucli de l'àtom, irradiant cap a l'exterior la seva energia.

Encara no es podia explicar que l'electró en el seu moviment pogués emetre qualsevol valor d'energia. Per tant, hi hauria una emissió contínua d'energia, que donaria un espectre continu.

Al model de Rutherford li faltava consistència i, per tant, calia elaborar-ne un altre de més satisfactori.

3.- Espectres atòmics

3.1.- Ones lluminoses

Ja abans del 1900, alguns científics varen suggerir la idea de que la llum tenia una naturalesa ondulatòria, es a dir que la llum era una ona electromagnètica que es propaga a l'espai en línia recta amb una velocitat constant de $3 \cdot 10^8$ m/s.

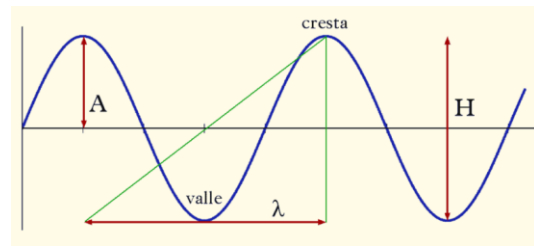
Les ones electromagnètiques són la forma de propagació de l'energia electromagnètica i el seu moviment de velocitat constant(similar a un MRU) ve definit per una sèrie de paràmetres:

- Longitud D'ona (λ): distància mínima entre dos punts en fase, es a dir en el mateix estat de vibració. Es mesura en metres, encara que prou sovint s'utilitzen els nm i el Amstrongs($1\text{\AA}=10^{-10}$ m)
- Freqüència (ν o f): Nombre de oscil·lacions(o de λ) que passen per un punt per unitat de temps. S'expressa en Hz o s^{-1} .

- Període (T): Temps que tarda una ona en arribar al mateix punt de vibració. S'expressa en s.

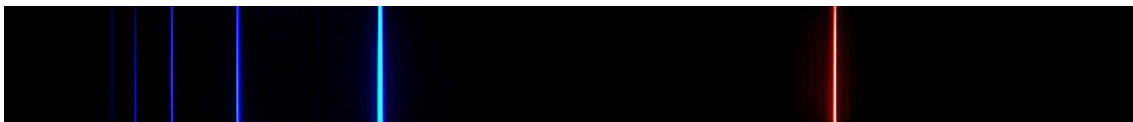
$$T = \frac{1}{f} \quad v = \lambda \cdot f = \frac{\lambda}{T}$$

si parlem de la velocitat de la llum en el buit recordem que $v = c = 3 \cdot 10^8$ m/s.

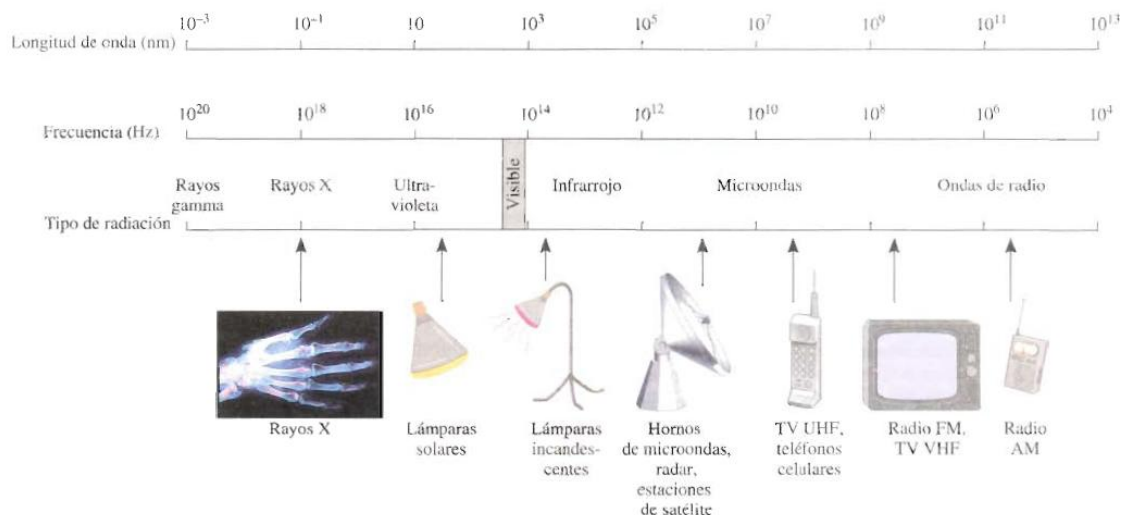


3.2.- Espectres atòmics

Una substància gasosa al ser excitada mitjançant una flama, absorbeix energia, aquesta energia és emesa pel gas en forma de radiació i recollida per un detector. Aquesta és la base d'un Espectroscopi, i ens proporcionarà un Espectre d'emissió discontinu de ratlles.



L'Espectre es pot definir com l'anàlisi de les diferents longituds d'ona emeses per un focus lluminós.



Aquestes emissions observades experimentalment, no podien ser explicades pel model de Rutherford per la qual cosa s'havia de buscar un model diferent. El començament de la mecànica quàntica ajudà a proposar un model convenient.

4.- Orígens de la teoria quàntica

La nova era de la Física comença en 1900 amb un jove físic alemany Max Planck. Al examinar les dades de la radiació que emetien els cossos escalfats a diferents temperatures, Planck va descobrir que els àtoms i les molècules emetien energia sols en quantitats discretes com una espècie de paquets . Sempre s'havia assumit que l'energia es un procés continu. La *Teoria quàntica de Planck* revolucionà la física

4.1.- Hipòtesis de Planck.

Planck va anomenar a la mínima quantitat energia que es podia emetre(o absorbir) en forma de radiació electromagnètica, Quant. L'energia d'un sol quant ve donada per l'expressió: $E = h \cdot f$ on h és la constant de Planck amb un valor de $6,625 \cdot 10^{-34}$ Js, i la f és la freqüència de la radiació.

D'acord amb aquesta teoria, l'energia sempre s'emet en múltiples enters de $h \cdot f$, per exemple , $h \cdot f$, $2 h \cdot f$, $3 h \cdot f$ però mai $1,67 h \cdot f$.

Quan Planck va presentar la seva teoria , no podia explicar perquè les energies devien ser fixxes, però va poder explicar totes les dades experimentals del seus experiments.

4.2.- Efecte Fotoelèctric d'Einstein

Sols cinc anys després Albert Einstein va utilitzar la teoria de Planck per a explicar l'Efecte fotoelèctric, un fenomen pel qual els electrons són expulsats des de la superfície de certs metalls exposats a la llum de al menys una determinada freqüència.

Einstein va deduir que cada partícula de la llum(els fotons) , deurien tenir una energia E, d'acord amb l'equació: $E = h \cdot f$. Els electrons es mantenen units en el metall degut a forces d'atracció i per a arrancar-los, es necessària una llum que tingui una freqüència determinada, es a dir una energia suficientment gran. Es a dir que hem de superar la freqüència llindar(f_0) per a posar un electró en moviment.

$$E = E_0 + E_c$$
$$hf = hf_0 + E_c$$

5.- Model atòmic de Bohr

Amb totes aquestes idees, un jove científic, Niels Bohr va intentar explicar les emissions que es trobaven del àtom d'hidrogen i va postular una nova teoria atòmica.

Un electró en un àtom sols pot trobar-se en determinades òrbites. Cadascuna tindrà una energia determinada i fixa.

- 1) L'emissió i absorció d'energia radiant es realitza quan un electró passa d'una òrbita a altra. Aquesta emissió o absorció té forma de radiació (fotó o quant).
- 2) L'electró sols pot girar en les òrbites en els que el seu moment angular és múltiple de $h/2\pi$

Quan un electró es troba en el seu estat de mínima energia direm que està en el seu Estat Fonamental. L'estabilitat del electró disminueix al augmentar n i direm que es troba en un estat excitat.

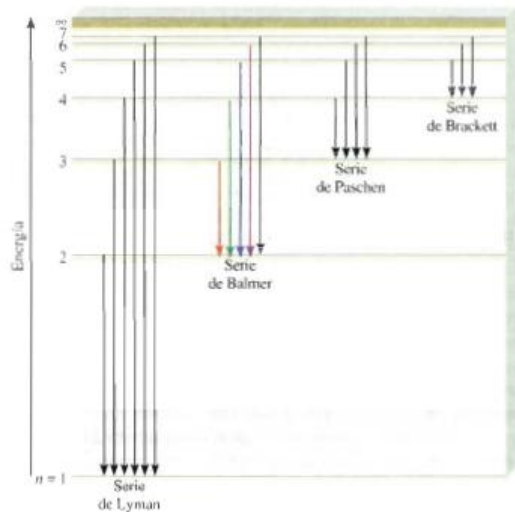
5.1.- Estructura del àtoms d'hidrogen

Amb aquestes idees, Balmer va poder explicar les emissions de l'espectre d'hidrogen. Va estudiar el valor de la longitud d'ona de la radiació lluminosa que es desprèn quan un electró salta d'una òrbita a altra. Va demostrar que les emissions venien donades per l'equació:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

On R_H és la constant de Rydberg que té un valor de $1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$, n_0 és el nombre quàntic de la capa on es troba inicialment el electró i n el nombre quàntic de la capa on es situa finalment.

Segons el valor de n_0 podem trobar les diferents sèries de ratlles del espectre.



5.2.- Limitacions de Bohr

Bohr no podia explicar certs aspectes de les dades experimentals. Com per exemple àtoms amb més d'un electró, com el Heli o el Liti. A més a més, si cada salt electrònic, produeix un fotó de freqüència perfectament definida, les ratlles obtingudes deurien ser molt estretes, però de vegades eren una mica espesses.

Tampoc podia explicar perquè trobaven ratlles de diferents lluminositat, ni tampoc la diferent existència de direccions privilegiades, establertes experimentalment per als enllaços atòmics.

6.- Àtom actual segons la mecànica quàntica

La mecànica quàntica intenta explicar totes aquestes incongruències que troben i fins i tot Bohr no podia explicar.

6.1.- Naturalesa ondulatòria de la matèria

De Broglie, utilitzant les idees de Planck, va raonar que si les ones lluminoses es comportaven com a partícules (fotons) tal vegada les partícules com els electrons tenien propietats ondulatòries. Va aplicar aquesta teoria als electrons i va veure que:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Es va constituir la teoria de que un electró que viatja a una certa velocitat, és una partícula de massa m a la que hi ha que associar-li una ona de longitud d'ona λ

6.2.- Principi d'incertesa de Heisemberg

Bohr havia establert que els electrons es movien en unes òrbites circulars estables amb velocitat constant al voltant del nucli amb lo qual pareixia que hi podien trobar unes trajectòries fixes dels electrons.

Admetent les hipòtesis de De Broglie , els electrons no es poden considerar com boletes amb una velocitat i posició determinats en qualsevol punt degut al seu caràcter ondulatori.

Heisemberg enuncia el seu principi com la Impossibilitat de conèixer al mateix temps la posició i la velocitat de qualsevol partícula.

$$\Delta x \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m} \text{ on } \Delta x \text{ é l'error que es comet al determinar la posició del cos, i}$$

Δv l'error que es comet al determinar la seva velocitat.

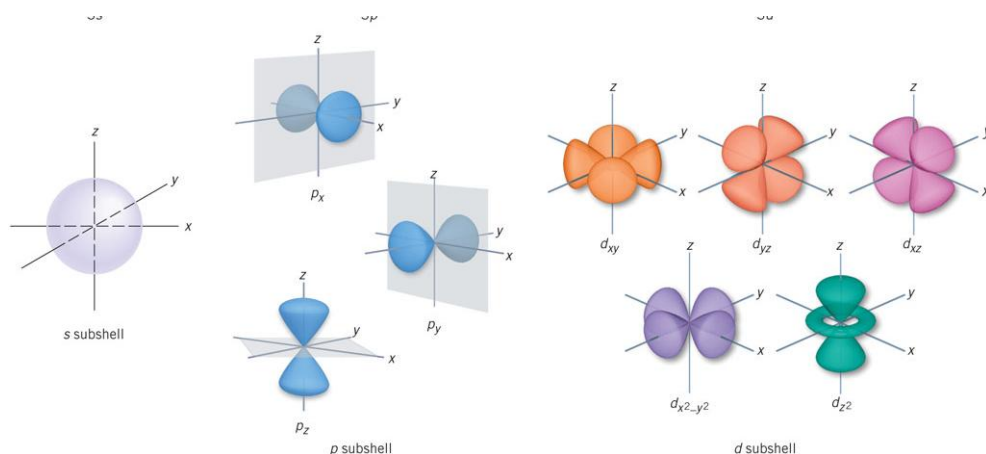
6.3.- Equació de Schödinguer.

A partir de totes aquestes idees, en 1926, Schödinguer, va establir l'equació de moviment de l'ona associada als electrons que no és mes que l'equació d'ona de probabilitat de que el electró es trobi en una determinada posició.

Apareix el concepte d'ORBITAL, que respecta la paraula proposta per Bohr, òrbita, però que té un significat molt diferent. Es defineix com *la zona del espai de màxima probabilitat de trobar l'electró.*

Es varen definir 4 tipus d'orbitals:

- s Són esfèrics i caben 2 electrons
- p Són lobulats i tenim 3 diferents, p_x , p_y y p_z on caben un total de 2 electrons
- d Són 5 diferents(d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2}) i caben un total de 10 electrons
- f Són 7 i caben 14 electrons.



Les solucions de l'equació de Schödinguer estan caracteritzades per uns paràmetres anomenats Nombres Quàntics representats per les lletres n , l , m_l i m_s que sols poden tenir uns valors restringits.

7.- Configuracions electròniques

7.1.- Nombres quàntics

n , nombre quàntic Principal:

Introduït per Bohr, pren **valors enters i positius des d'un** i esta relacionat amb el nivell, capa o període on es troba situat l'electró i defineix el radi o distància del electró al nucli i per tant la seva energia.

l , nombre quàntic secundari

Pren valors des de **0 a $n-1$** . Defineix el subnivell o subcapa en que es troba el electró i està relacionat amb la forma de l'orbital. Podem trobar $2n^2$ possibilitats de l , per cada valor de n

L	Subnivell	Nº d'orbitals	Nº d'electrons
0	s	1	2
1	p	3	6
2	d	5	10
3	f	7	14

m_l , nombre quàntic magnètic

Pren valors des de **$-l$ passant per 0 fins a l** . Està relacionat amb el nombre d'orbitals que hi ha en un subnivell. Per a cada valor de l , hi ha $(2l+1)$ valors de m_l .

ms, nombre quàntic d'espín

Val **$\pm 1/2$** o **$-1/2$** . Està relacionat amb el gir que fa l'electró sobre si mateix, moviment que crea un camp magnètic induït.

Els tres primers nombres quàntics , ens defineixen un orbital, mentrestant l'últim ens dona l'electró col·locat en aquest orbital.

Per exemple:

(2,1,1, $\pm 1/2$) → orbital de capa 2(ja que $n=2$), del tipus p (ja que $l=1$) i en concret el p_z (ja que $m_l = 1$). Serà el primer electró col·locat en l'orbital $2p_z$ (ja que $m_s = +1/2$), per tant estariem parlat d'un electró **$2p^3$** .

7.2.- Valors dels nombres quàntics en les distintes capes

n	L	ml	ms	nºelectrons orbital	nºelectrons capa
1	0	0	$\pm 1/2$	2	2
2	1	0	$\pm 1/2$	2	8
		-1	$\pm 1/2$	2	
		0	$\pm 1/2$	2	
		+1	$\pm 1/2$	2	
3	1	0	$\pm 1/2$	2	18
		-1	$\pm 1/2$	2	
		0	$\pm 1/2$	2	
		+1	$\pm 1/2$	2	
	2	-2	$\pm 1/2$	2	
		-1	$\pm 1/2$	2	
		0	$\pm 1/2$	2	
		+1	$\pm 1/2$	2	
		+2	$\pm 1/2$	2	
4	1	0	$\pm 1/2$	2	32
		-1	$\pm 1/2$	2	
		0	$\pm 1/2$	2	
		+1	$\pm 1/2$	2	
	2	-2	$\pm 1/2$	2	
		-1	$\pm 1/2$	2	
		0	$\pm 1/2$	2	
		+1	$\pm 1/2$	2	
		+2	$\pm 1/2$	2	
	3	-3	$\pm 1/2$	2	
		-2	$\pm 1/2$	2	
		-1	$\pm 1/2$	2	
		0	$\pm 1/2$	2	
		+1	$\pm 1/2$	2	
		+2	$\pm 1/2$	2	
		+3	$\pm 1/2$	2	

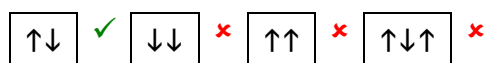
7.3.- Principis de construcció

Una vegada coneixem els nombres quàntics que defineixen els diferents orbitals i per tant els electrons que podem trobar en aquest orbital, podem exposar com quedarien els electrons de qualsevol àtom. Per això cal recordar que en qualsevol àtom neutre el nombre d'electrons coincideix amb el nombre atòmic (Z). Per poder definir les diferents configuracions electròniques, es a dir les distribucions dels electrons en els orbitals atòmics, cal revisar tres principis bàsics.

a) Principi d'exclusió de Pauli

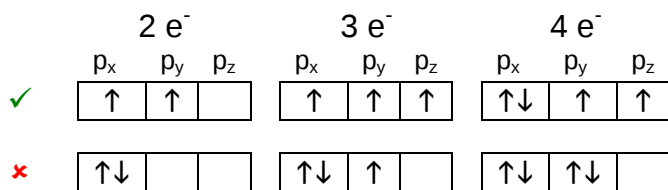
En un àtom no poden existir dos electrons amb els 4 nombres quàntics iguals, per tant en cada orbital atòmic sols caben 2 electrons que es diferenciarien en l'espí, un serà $+1/2$ i l'altre $-1/2$.

Si representem els orbitals com a caixes els podrem tenir una possibilitat si estan plenes.



b) Regla de la Multiplicitat de Hund

Al omplir els orbitals atòmics degenerats, es a dir, els que tenen igual energia, mitjançant els electrons s'ha de produir amb el màxim desaparellament possible d'aquests.

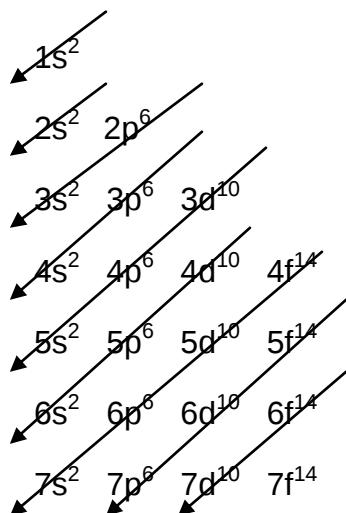


c) Principi de mínima energia

Els electrons no ocupen orbitals al atzar, sinó que segueixen un criteri energètic.

Per a que l'estat electrònic del àtom sigui el fonamental, es a dir el de mínima energia, els electrons deuran distribuir-se en ordre creixent a les seves

Per a ajudar-nos alhora d'emplenar els orbitals podem recordar el diagrama de Möller.



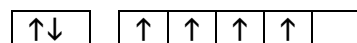
Cl(Z=17) → fonamental: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

→ excitat: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6$

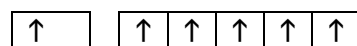
ALERTA: un àtom excitat pot tenir gràcies a l'aportació d'energia (lluminosa, tèrmica, etc) els electrons en òrbites superiors a les recomanades i inclús poden escapar de l'acció del àtom formant ions, però mai poden incomplir les regles de construcció.

Exemple: Cr(Z=24):

Fonamental: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$



Real: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s^1 3d^5$



Es més estable tenir 5 electrons en una capa semiplena que aparellar dos electrons en la capa 4s per tant un electró d'aquesta capa passa a omplir un orbital d donant una configuració aparentment excitada.

Altres excepcions poden ser el Cu, Au, Ag, Ru, Rh, Mo tots metalls de transició.

7.4.- Configuracions electròniques d'ions

La configuració d'un ió ens indica els orbitals ocupats i el nombre d'electrons presents en cadascun d'aquests orbitals. Però hem de tenir en compte els electrons que s'han guanyat o perdut per tal de formar els ions. Aquest nombre sempre serà referent al nombre atòmic, es a dir al nombre d'electrons de l'àtom neutre.

Exemple:

Cl^{-1} ($Z=17$): ha de tenir un electró més que l'àtom neutre ja que ha guanyat un electró per formar l'anió per tant hem de representar 18 electrons. Per tant:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. El anió té configuració de gas noble la qual cosa li dona molta estabilitat.

Be^{+2} ($Z=4$): ha perdut 2 electrons per formar l'ió per tant la seva configuració electrònica serà: $1s^2$