



Estrutura da Matéria

2018-2 – Prof. Célio

Aula 6 – Orbitais atômicos e

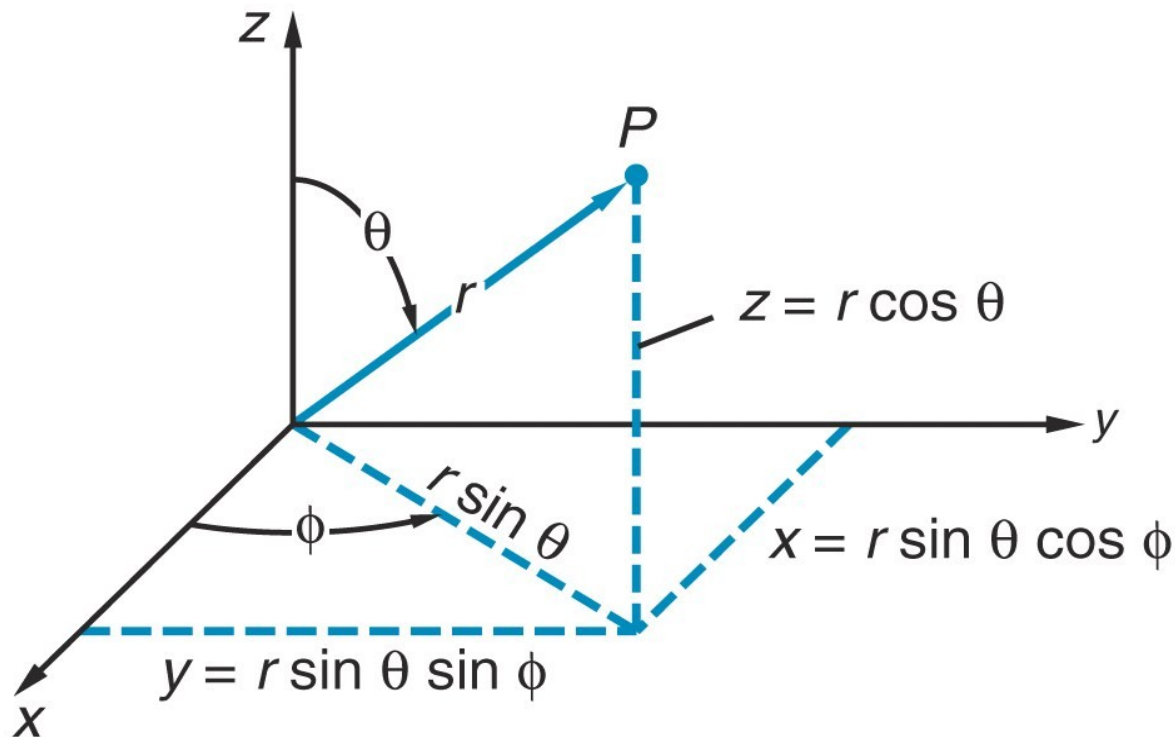
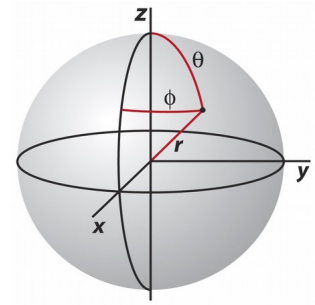
Tabela periódica



Orbitais Atômicos

- As funções de onda de elétrons em átomos são chamadas de **orbitais atômicos**;
- Orbital, pois é menos definido que uma órbita;
Considera a natureza de onda do elétron;
- Essas funções são solução da equação de Schödinger;
- Como é um problema em 3 dimensões com simetria esférica é conveniente trabalhar em coordenadas esféricas:

Coordenada Esféricas



Range of variables

Cartesian

$$x, y, z: -\infty \rightarrow +\infty$$

Spherical

$$r: 0 \rightarrow +\infty$$

$$\theta: 0 \rightarrow \pi$$

$$\phi: 0 \rightarrow 2\pi$$

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\psi(x, y, z) \rightarrow \psi(r, \theta, \phi)$$

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

Harmônicos Esféricos

- São a parte angular da função de onda. Constituídos por uma família de funções que aparece constantemente em problemas de física. Ex.:
 - Representação de campos (gravitacionais, magnéticos) com simetria esférica;
 - Modelagem da Radiação Cósmica de Fundo;
 - Configuração eletrônica dos orbitais atômicos (nosso caso!)
 - Computação gráfica etc.

Funções do Onda do Hidrogênio

TABLE 1.2 Hydrogen Wavefunctions (Atomic Orbitals), $\psi = RY$

(a) Radial wavefunctions, $R_{nl}(r)$			(b) Angular wavefunctions, $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$		
n	l	$R_{nl}(r)$	l	" m_l "*	$Y_{lm_l}(\theta, \phi)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$	1	x	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$		y	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$
3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(3 - \frac{2Zr}{a_0} + \frac{2Z^2r^2}{9a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$		z	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
	1	$\frac{2}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{3a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}$	2	xy	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$		yz	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \sin \phi$
				zx	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \cos \phi$
				$x^2 - y^2$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$
				z^2	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$

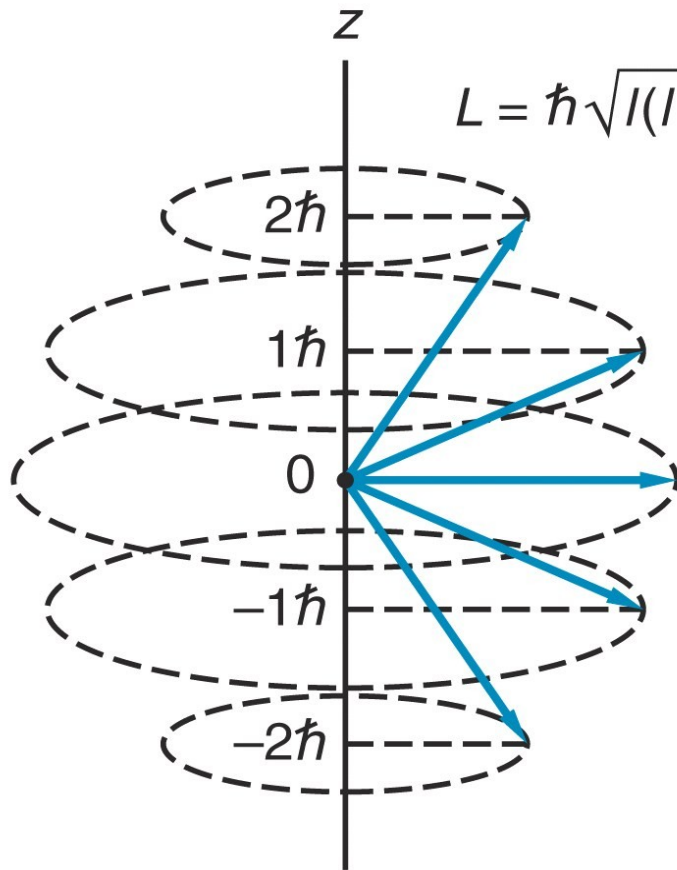
Note: In each case, $a_0 = 4\pi\epsilon_0^2/m_e e^2$, or close to 52.9 pm; for hydrogen itself, $Z = 1$.

*In all cases except $m_l = 0$, the orbitals are sums and differences of orbitals with specific values of m_l .

Números Quânticos

- A função de onda está associada a três números quânticos, por sua vez associados a cada coordenada:
 - $n \rightarrow$ Associado à energia e ao tamanho do orbital. ($n=1,2,3,\dots$);
 - $l \rightarrow$ Associado ao momento angular ($l=0,1,2,n-1$);
 - $m_l \rightarrow$ Associado à orientação do orbital (número quântico magnético), ($m_l=-l,-l+1,\dots,l-1,l$)

Momento Angular Quantizado



$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)} = \hbar \sqrt{2(2+1)} = \hbar \sqrt{6}$$

Para $l=2$, são possíveis
cinco orientações diferentes
Do momento angular

Nomenclaturas

Todos os orbitais com:

- $l=0$ são chamados de s (sharp);
- $l=1$ são chamados de p (principal);
- $l=2$ são chamados de d (diffuse);
- $l=3$ são chamados de f (fundamental);
- $l=4,5,6,\dots$ podem ser chamados de g,h,i, \dots

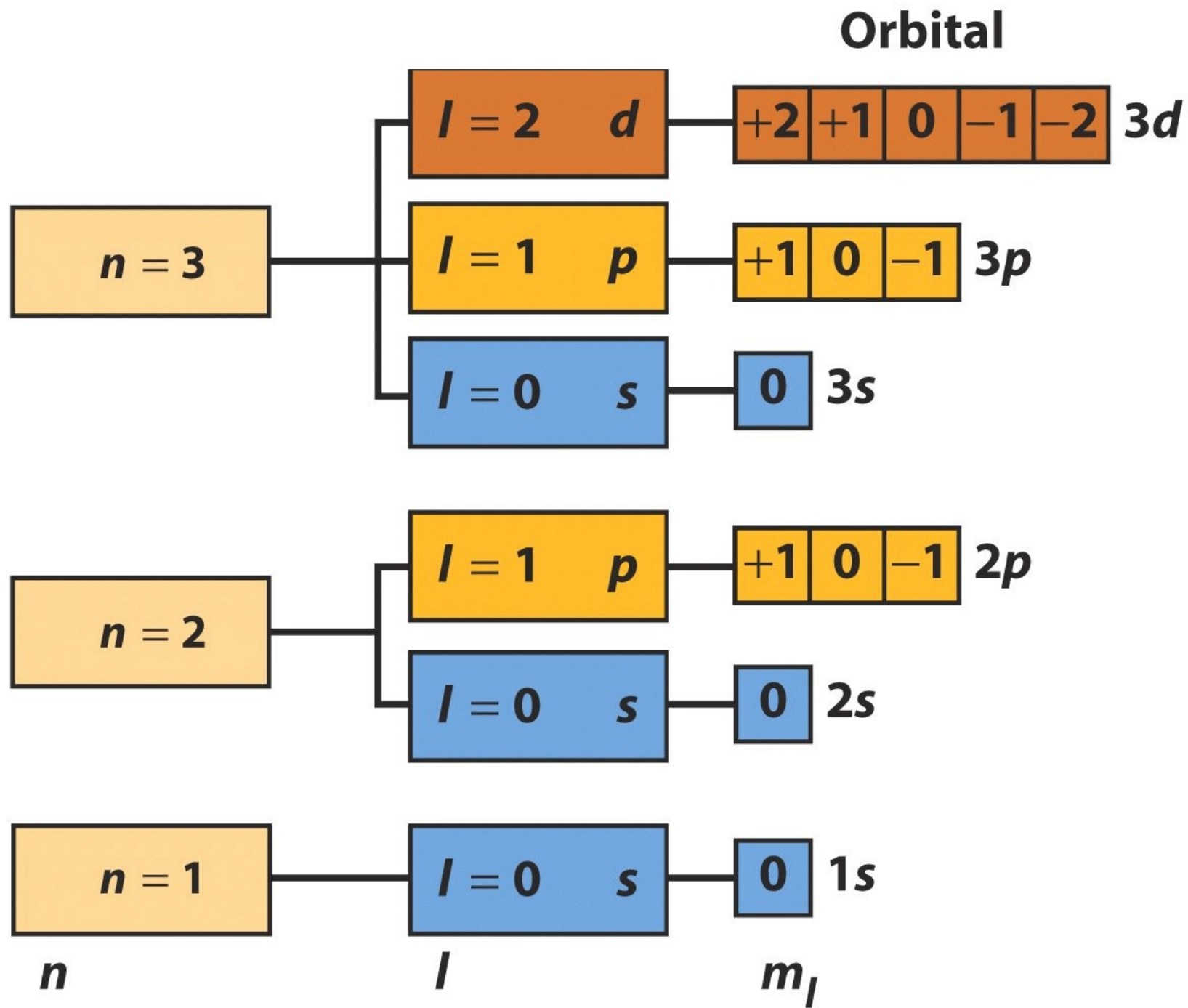
Apesar de ser uma variável independente de n, l, m , o spin também deve ser incluído na descrição completa da função de onda.

Tabela com os números quânticos para elétrons nos átomos

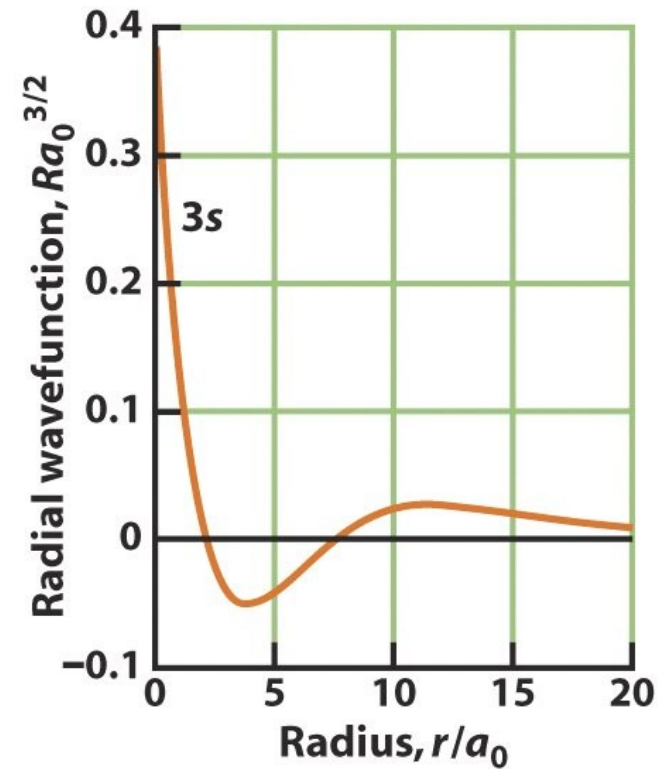
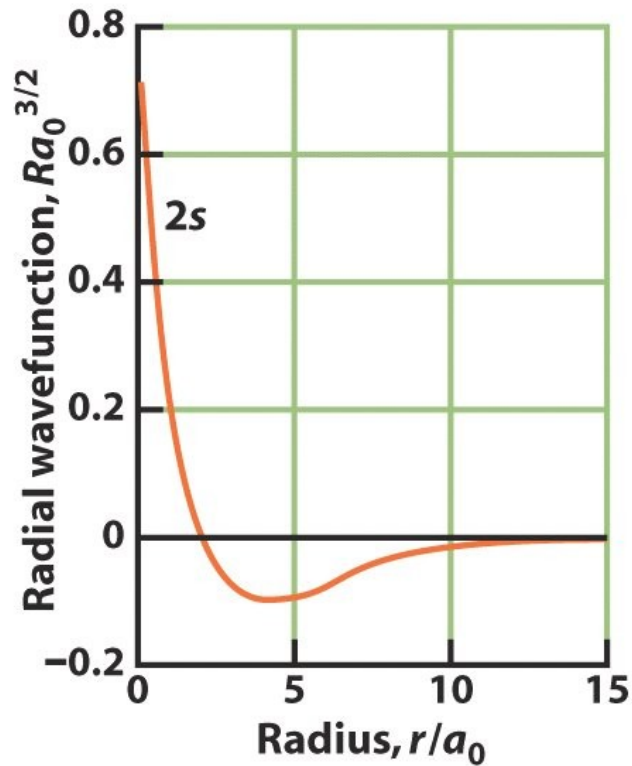
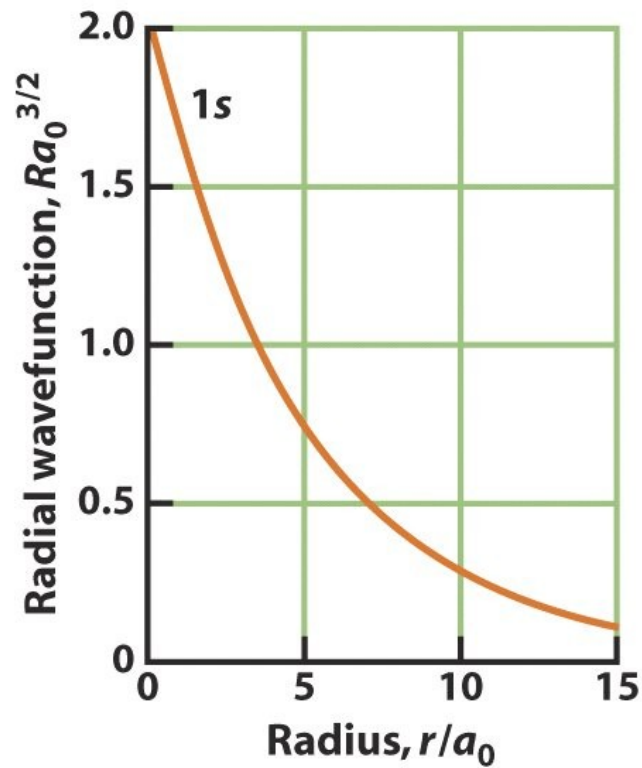
TABLE 1.3 Quantum Numbers for Electrons in Atoms

Name	Symbol	Values	Specifies	Indicates
principal	n	$1, 2, \dots$	shell	size
orbital angular momentum*	l	$0, 1, \dots, n - 1$	subshell: $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ s, p, d, f, g, \dots	shape
magnetic	m_l	$l, l - 1, \dots, -l$	orbitals of subshell	orientation
spin magnetic	m_s	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	spin state	spin direction

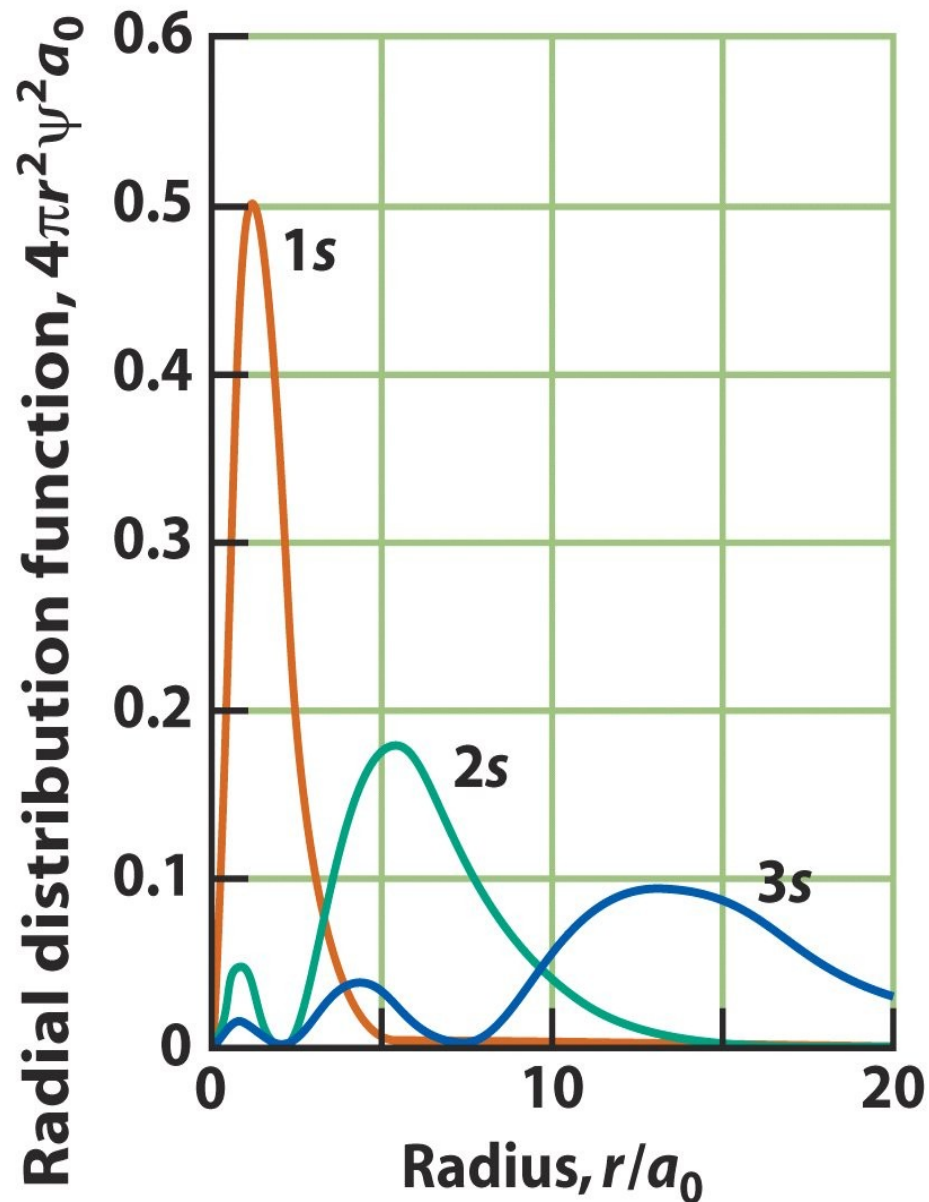
*Also called the *azimuthal quantum number*.



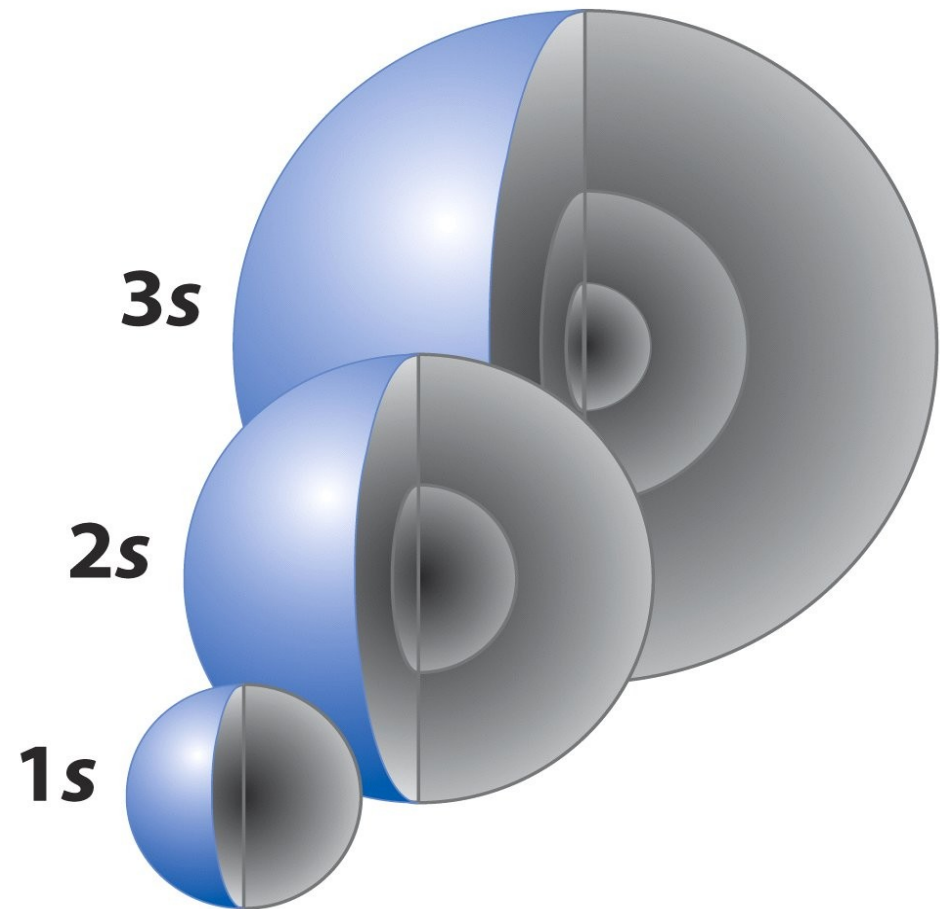
Funções de onda radiais



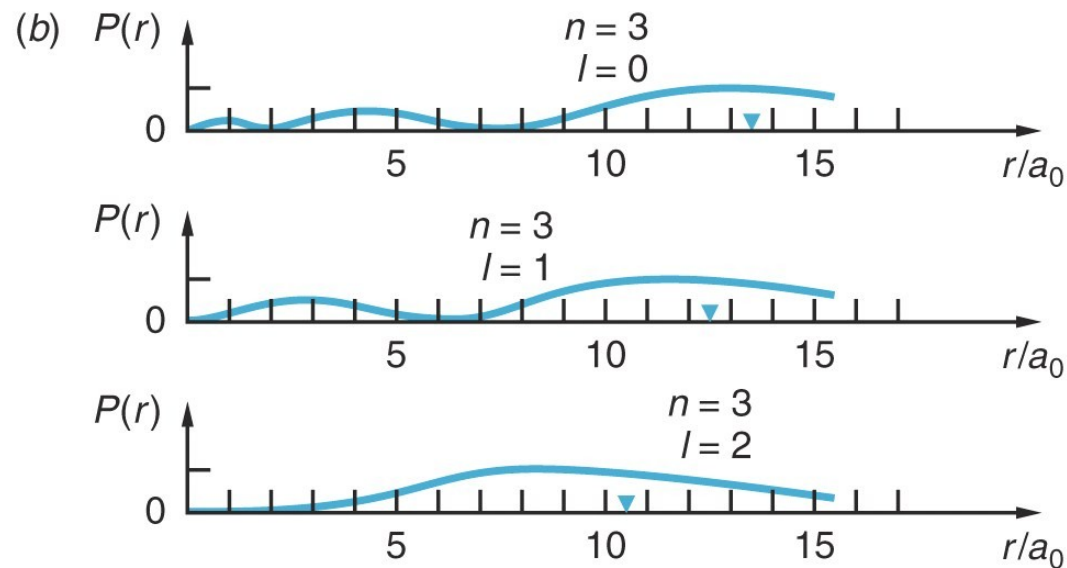
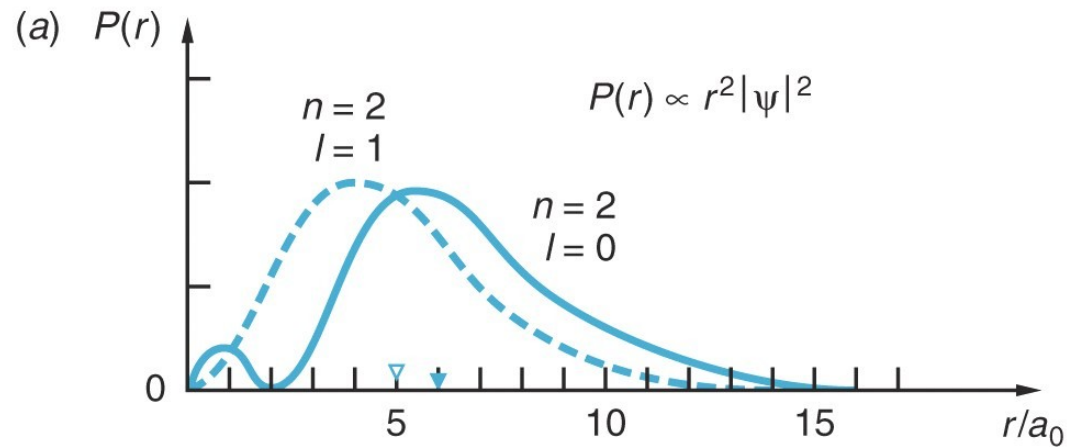
Função de Distribuição Radial



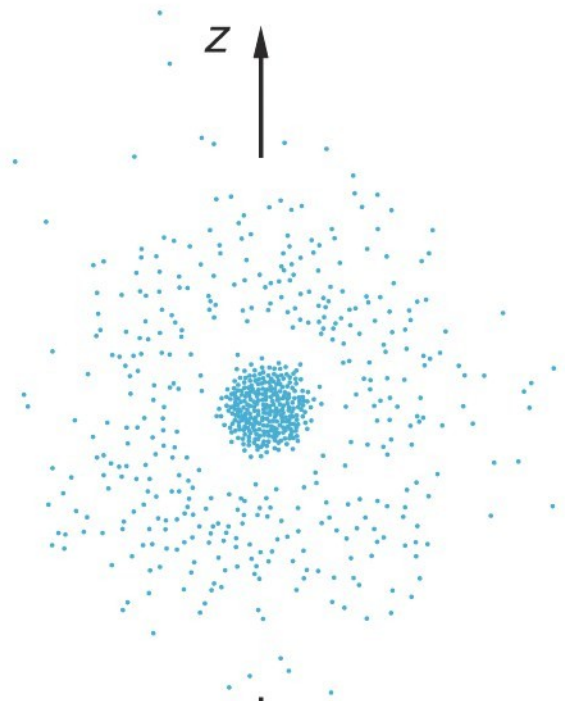
Aparência em 3 dimensões
dos orbitais s



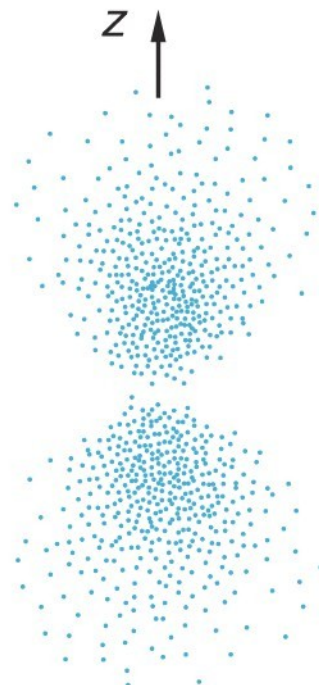
Influência do momento angular



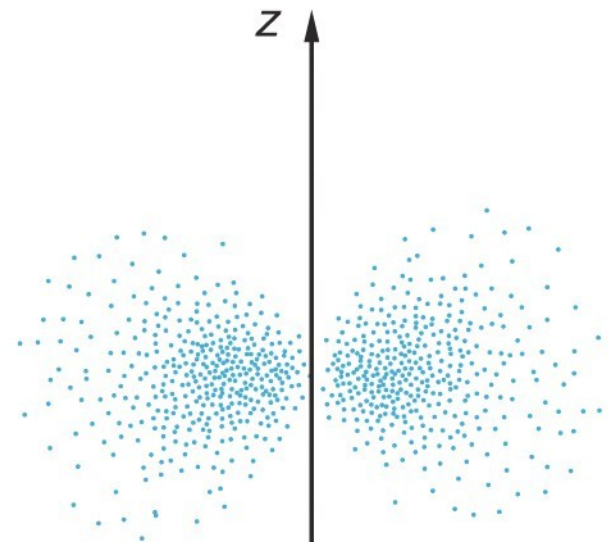
Densidades de probabilidade para $n=2$



$n = 2$
 $l = 0$
 $m = 0$



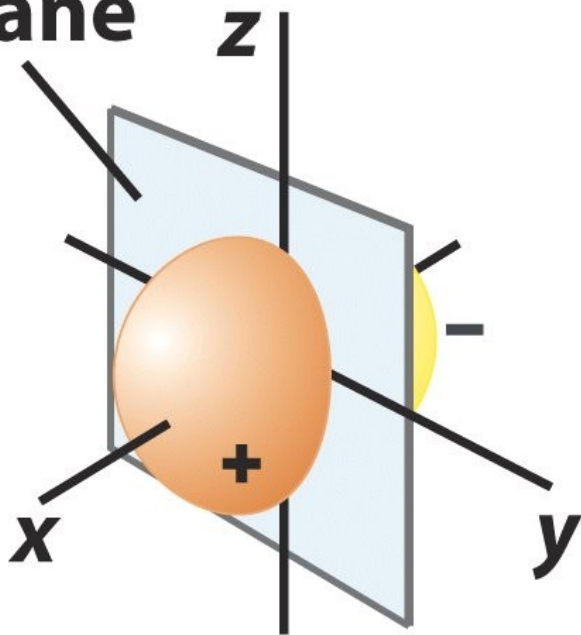
$n = 2$
 $l = 1$
 $m = 0$



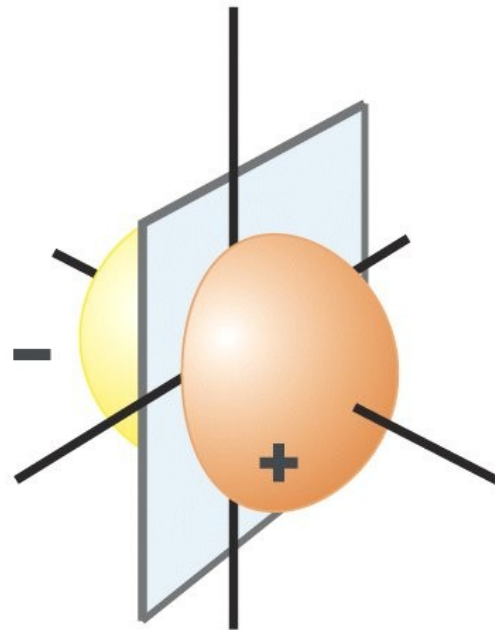
$n = 2$
 $l = 1$
 $m = \pm 1$

Somente para $n=2, l=1$

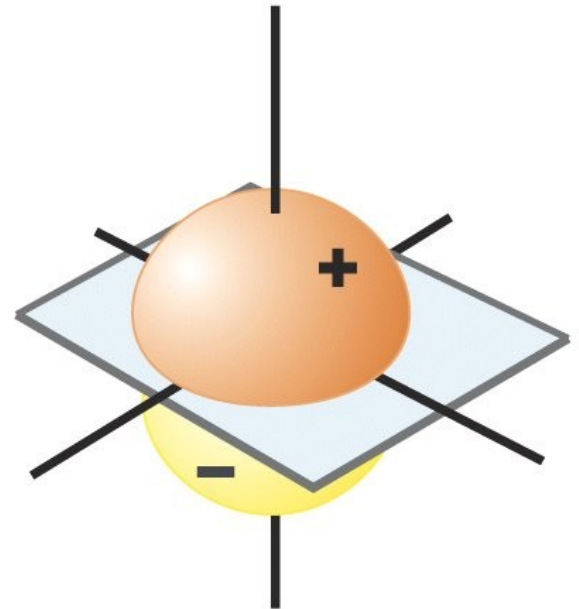
**Nodal
plane**



p_x

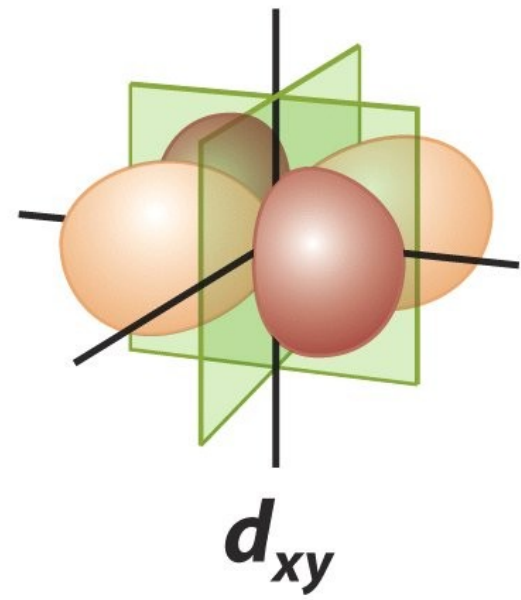
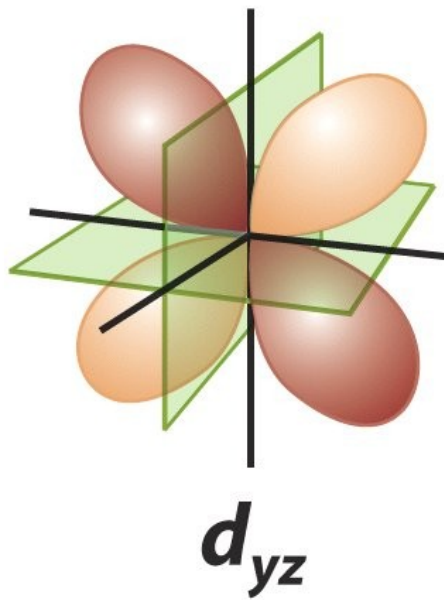
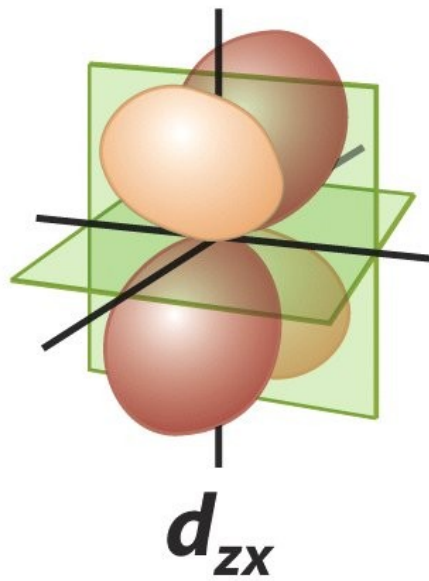
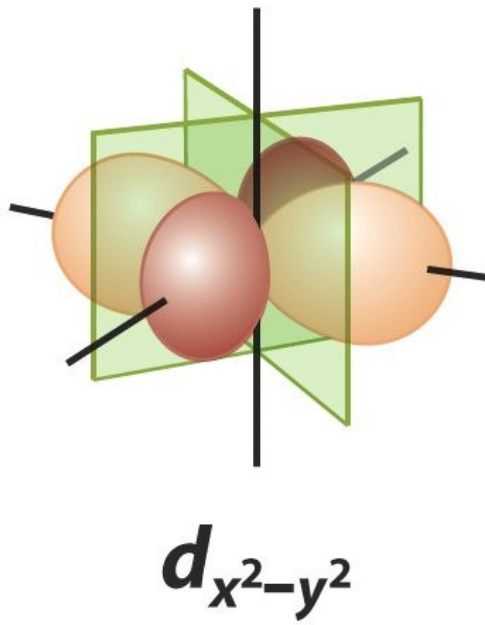
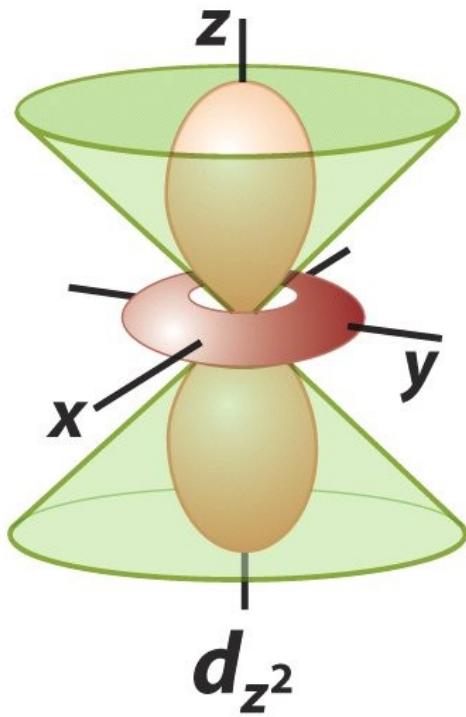


p_y

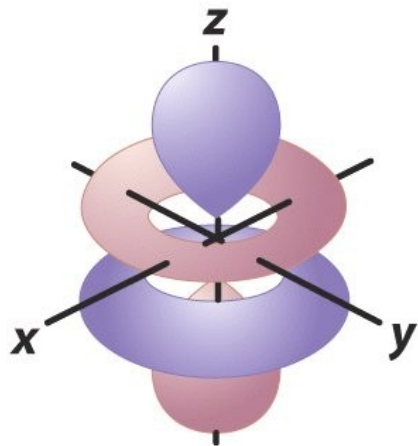


p_z

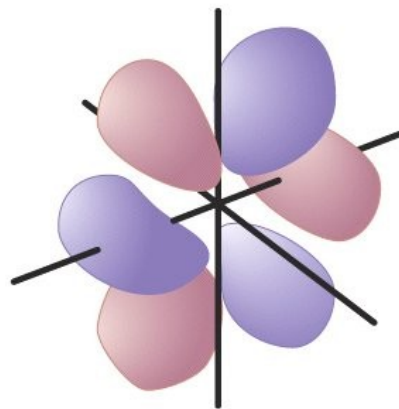
$n=3$



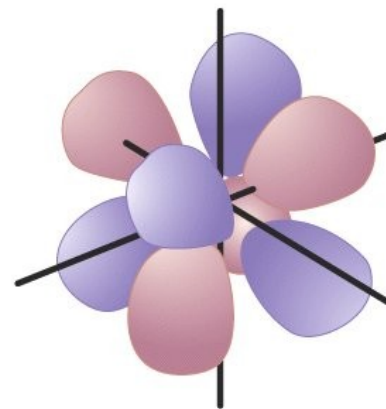
$n=4$



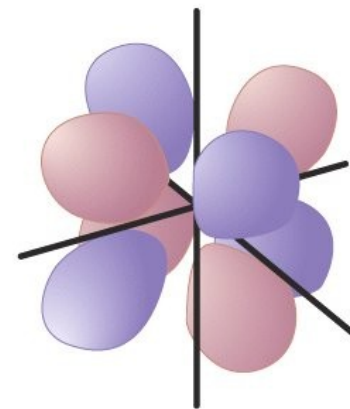
$$5z^3 - 3zr^2$$



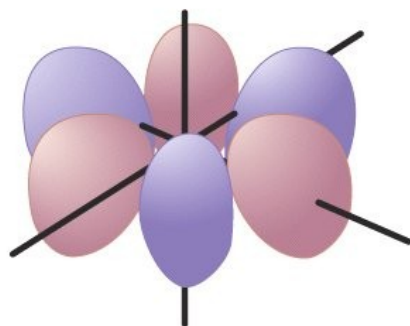
$$5xz^2 - xr^2$$



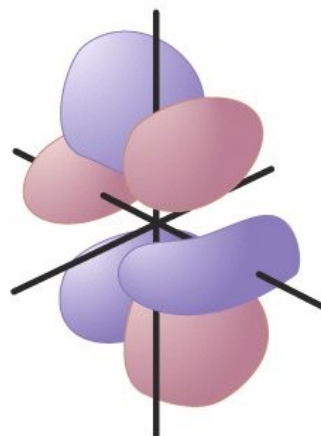
$$zx^2 - zy^2$$



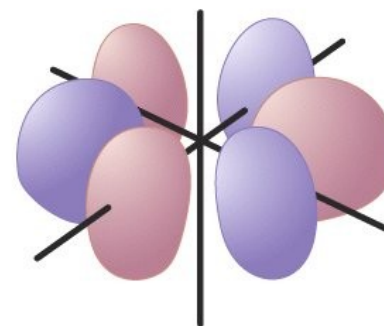
$$xyz$$



$$y^3 - 3yx^2$$



$$5yz^2 - yr^2$$



$$x^3 - 3xy^2$$

Átomos com muitos elétrons:

Preenchimento dos orbitais atômicos

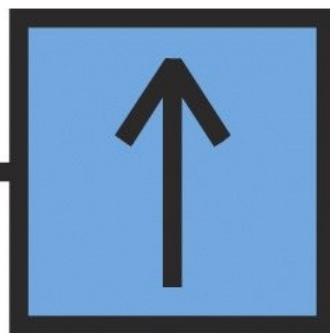
- Dados N elétrons, como eles se distribuem no átomo?

n					
1	K	s^2			
2	L	s^2	p^6		
3	M	s^2	p^6	d^{10}	
4	N	s^2	p^6	d^{10}	f^{14}
5	O	s^2	p^6	d^{10}	f^{14}
6	P	s^2	p^6	d^{10}	
7	Q	s^2			

Princípio da construção

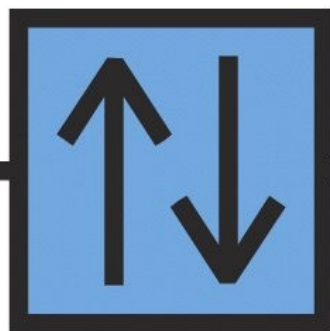
- Adicione elétrons, um após o outro, aos orbitais, na ordem da figura seguinte, porém não coloque mais de dois elétrons por orbital. → Princípio da exclusão de Pauli
- Se mais de um orbital em uma camada estiver disponível, adicione elétrons com spins paralelos aos diferentes orbitais daquela subcamada até completá-la, antes de emparelhar dois elétrons em um dos orbitais. → Regra de Hund

1s

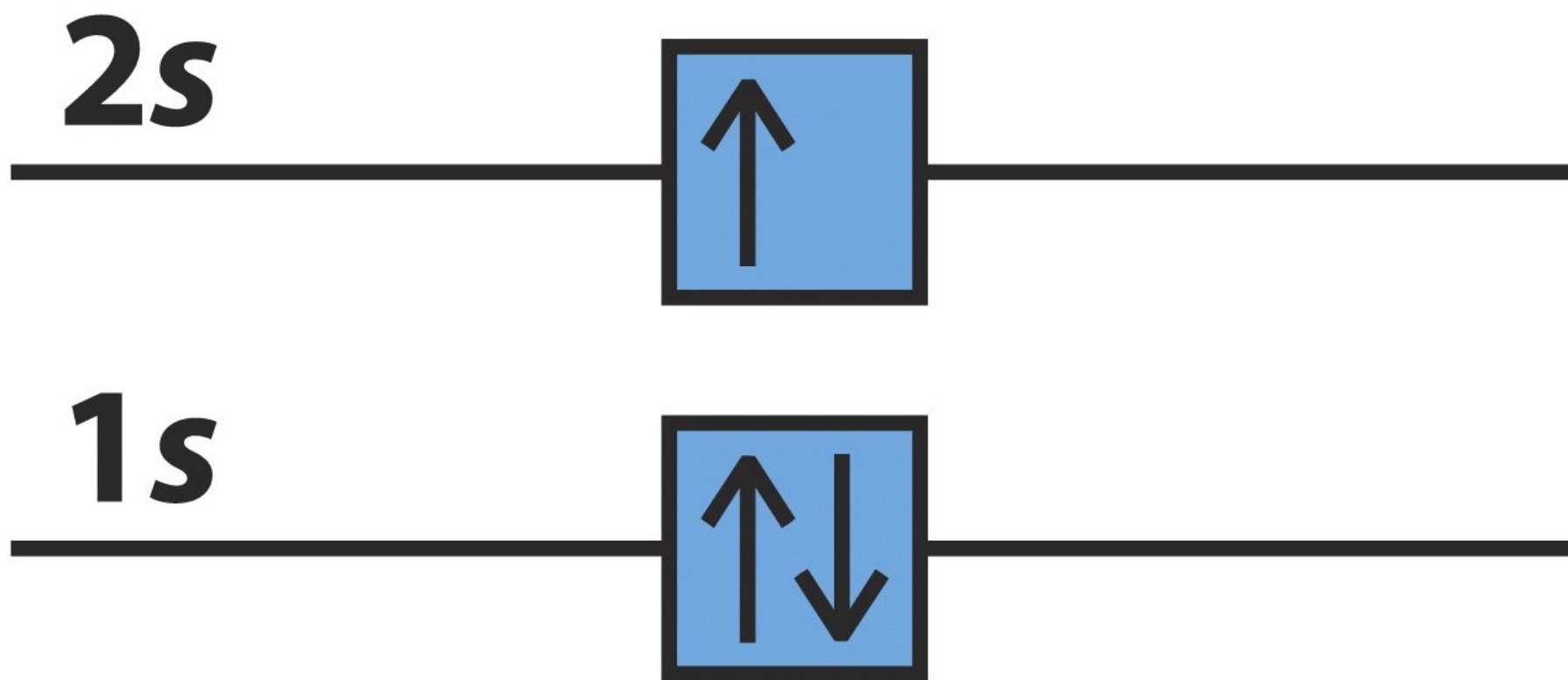


1 H 1s¹

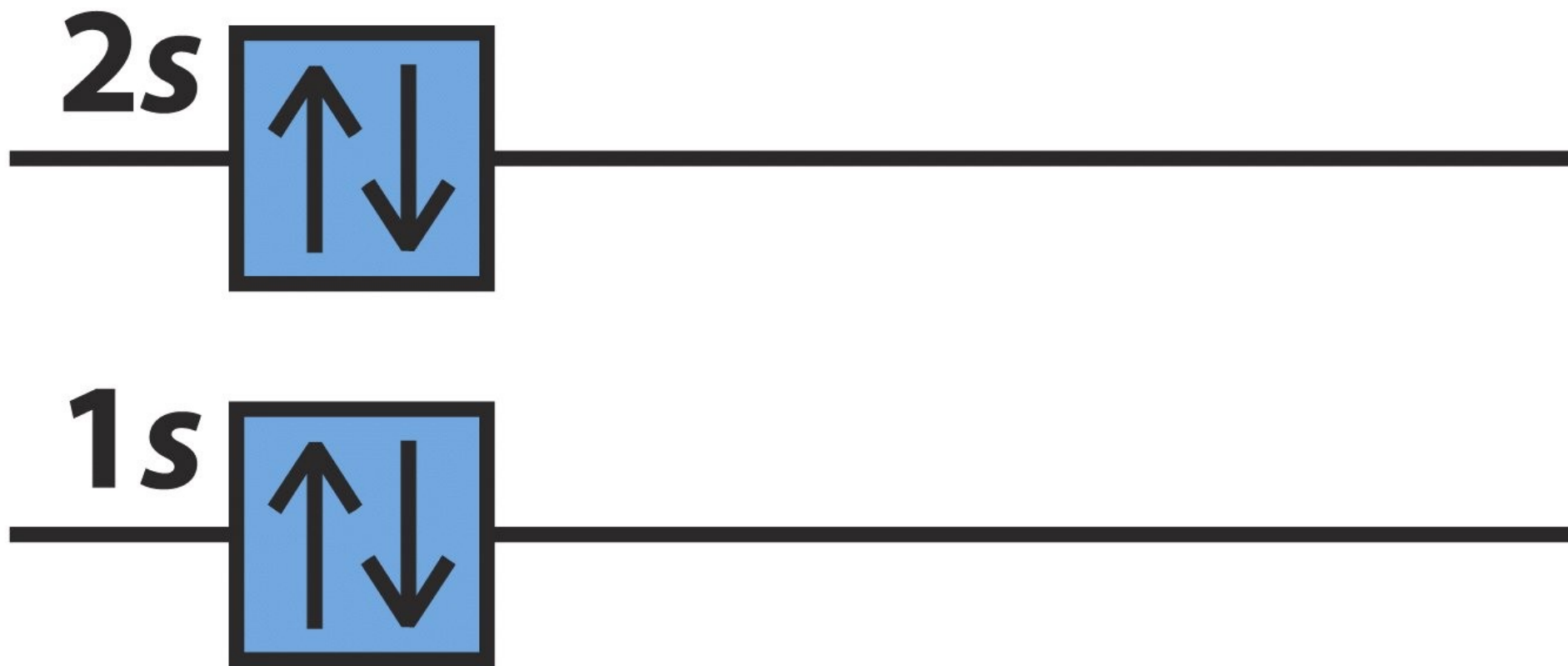
1s



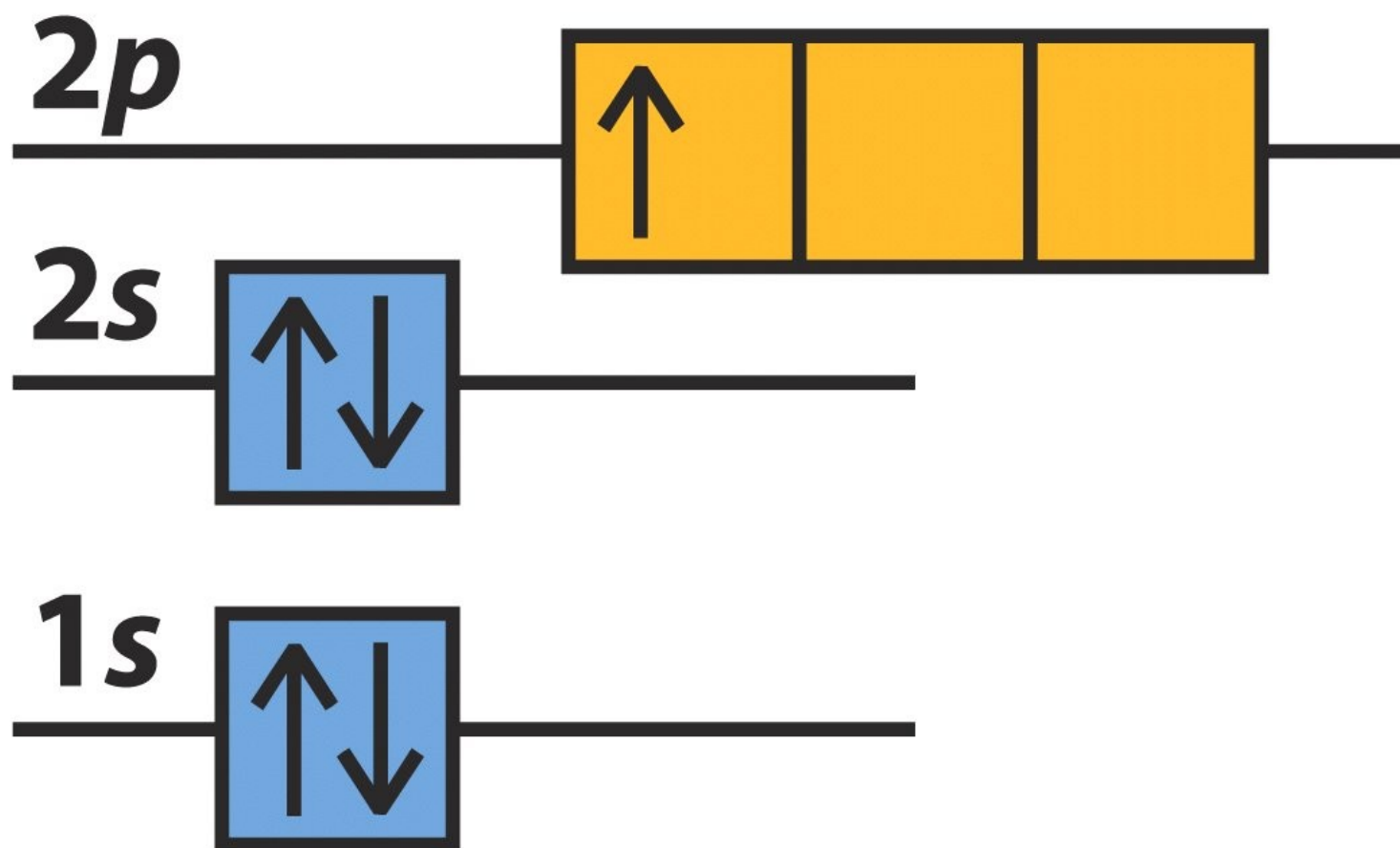
2 He 1s²



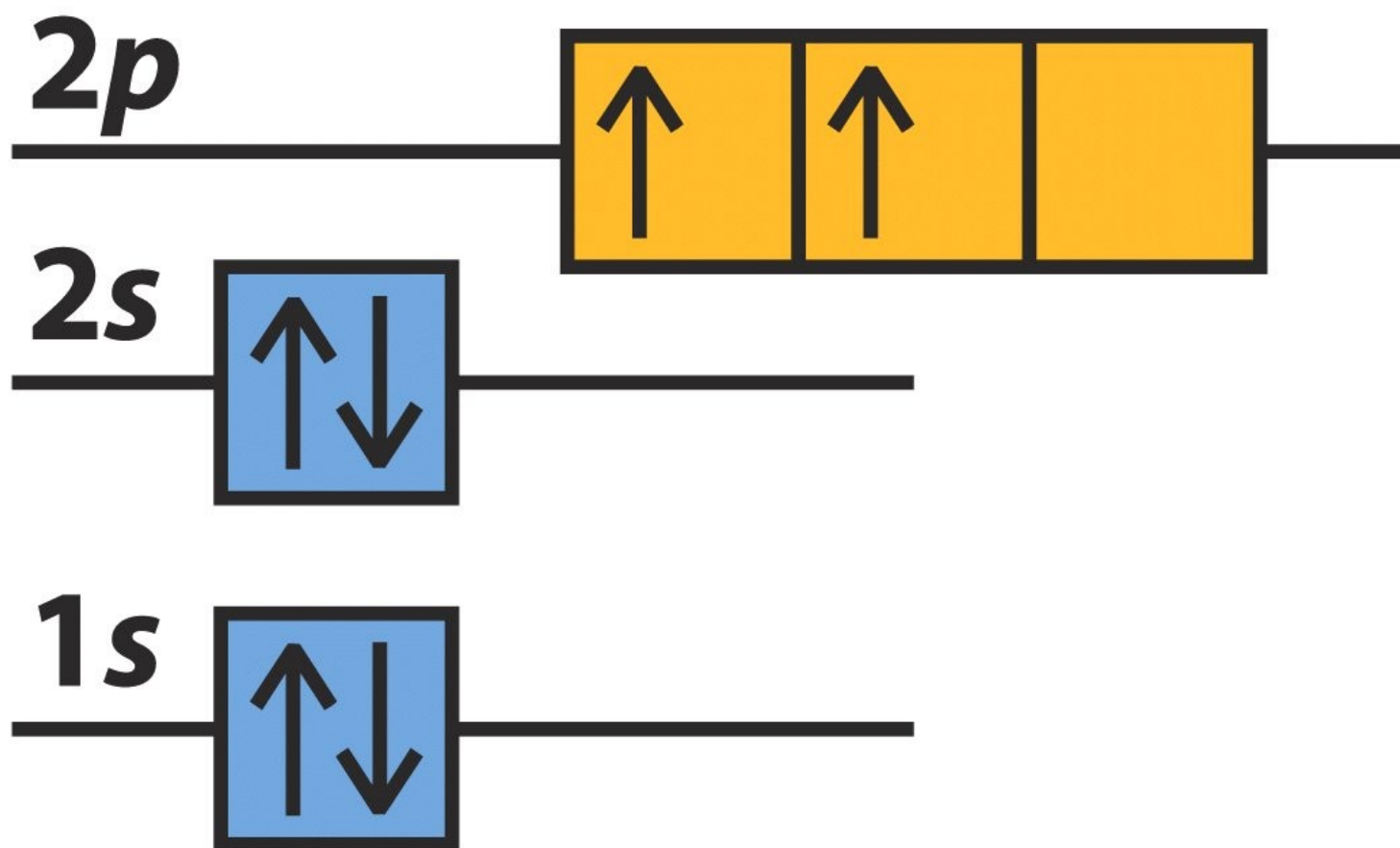
3 **Li $1s^2 2s^1$, [He] $2s^1$**



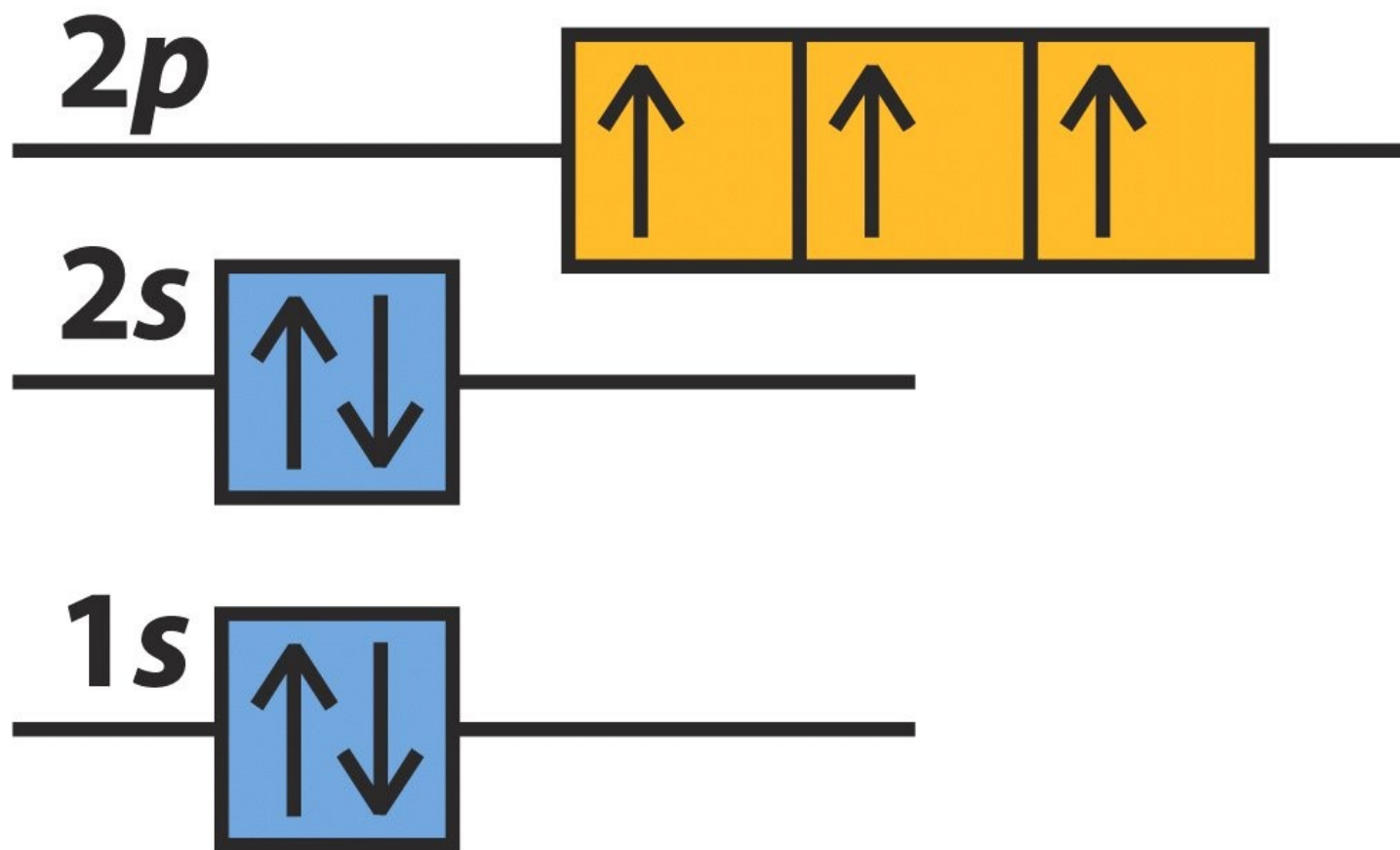
4 **Be $1s^2 2s^2$, [He] $2s^2$**



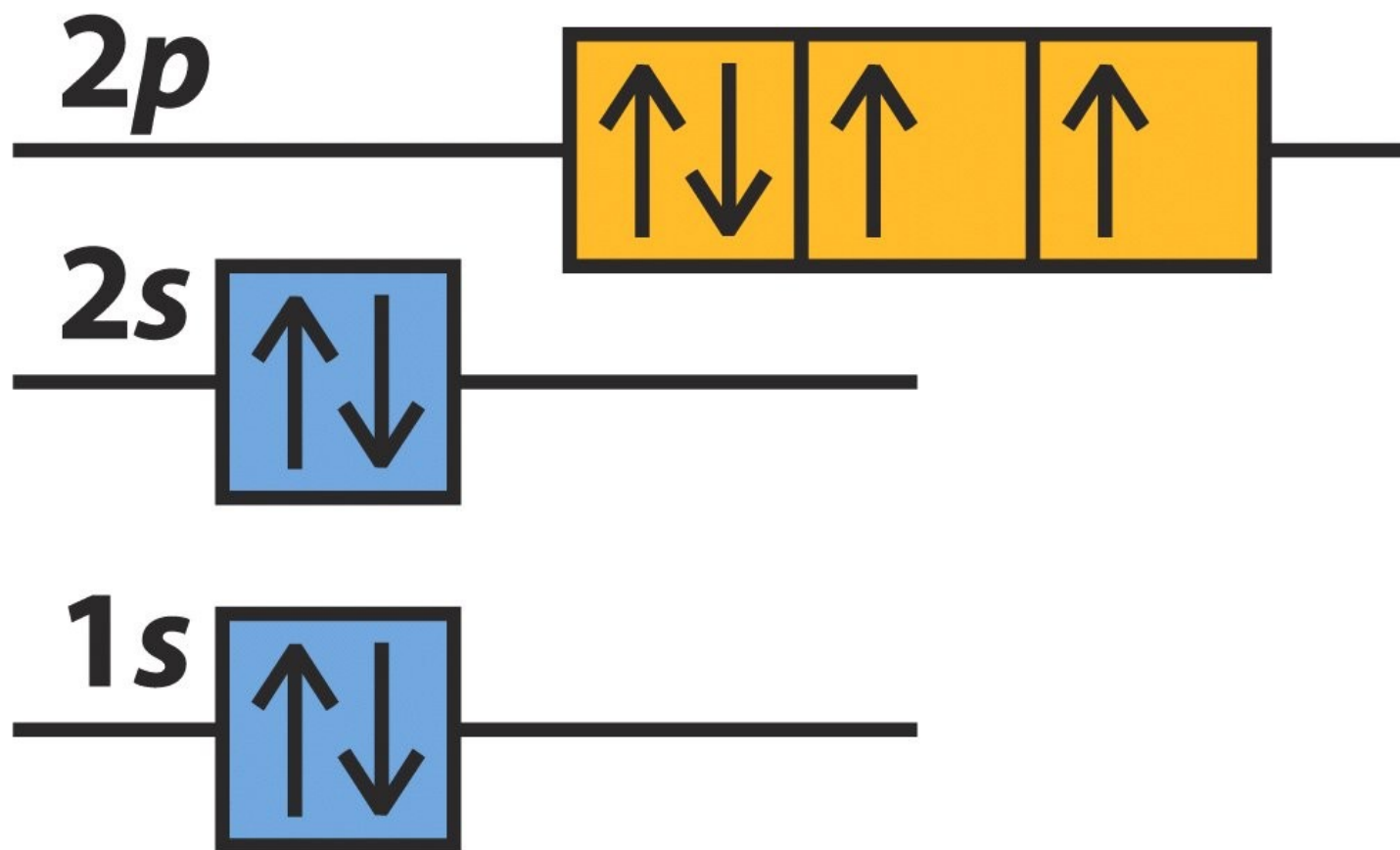
5 B $1s^2 2s^2 2p^1$, [He] $2s^2 2p^1$



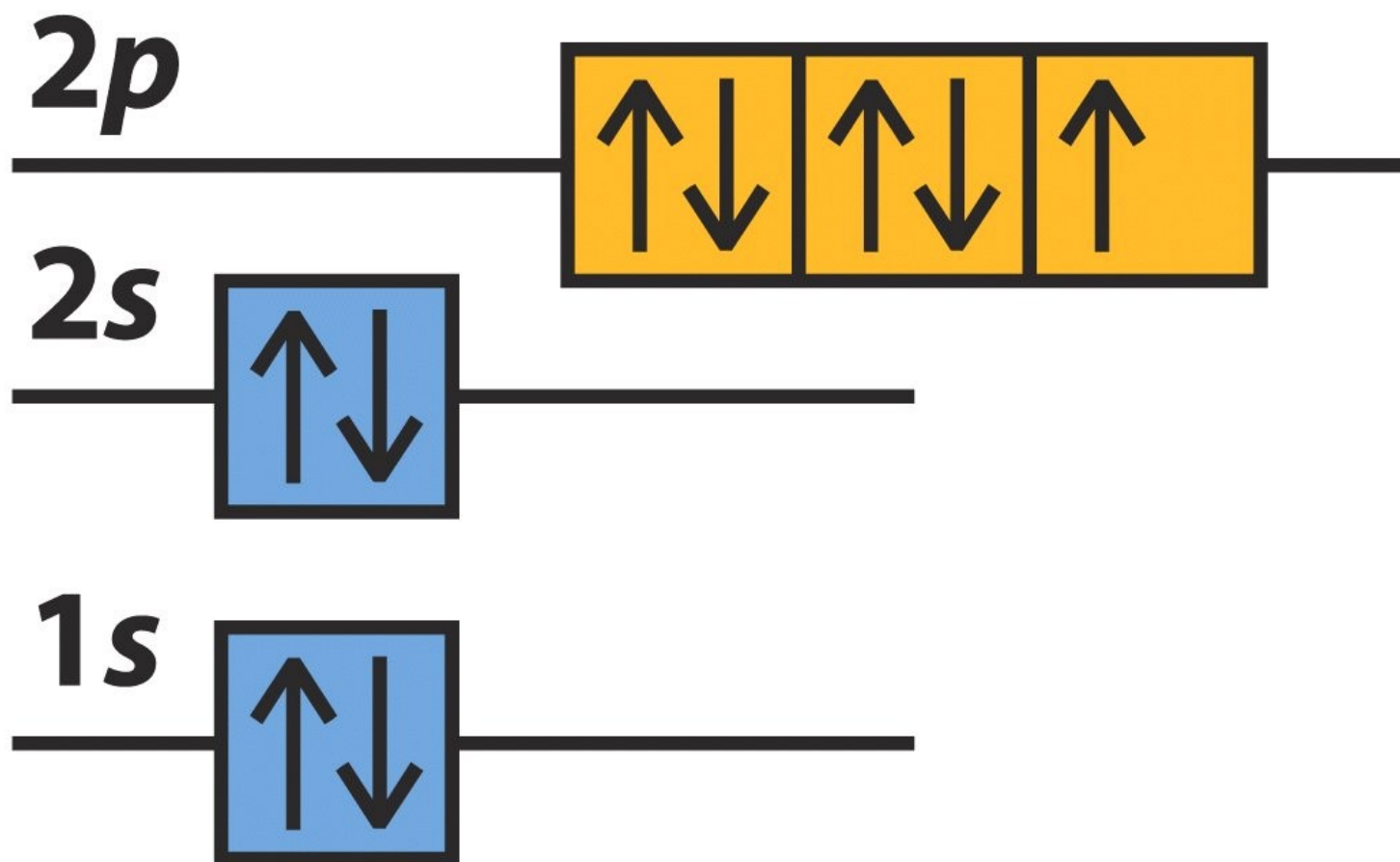
6 C $1s^2 2s^2 2p^2$, [He] $2s^2 2p^2$



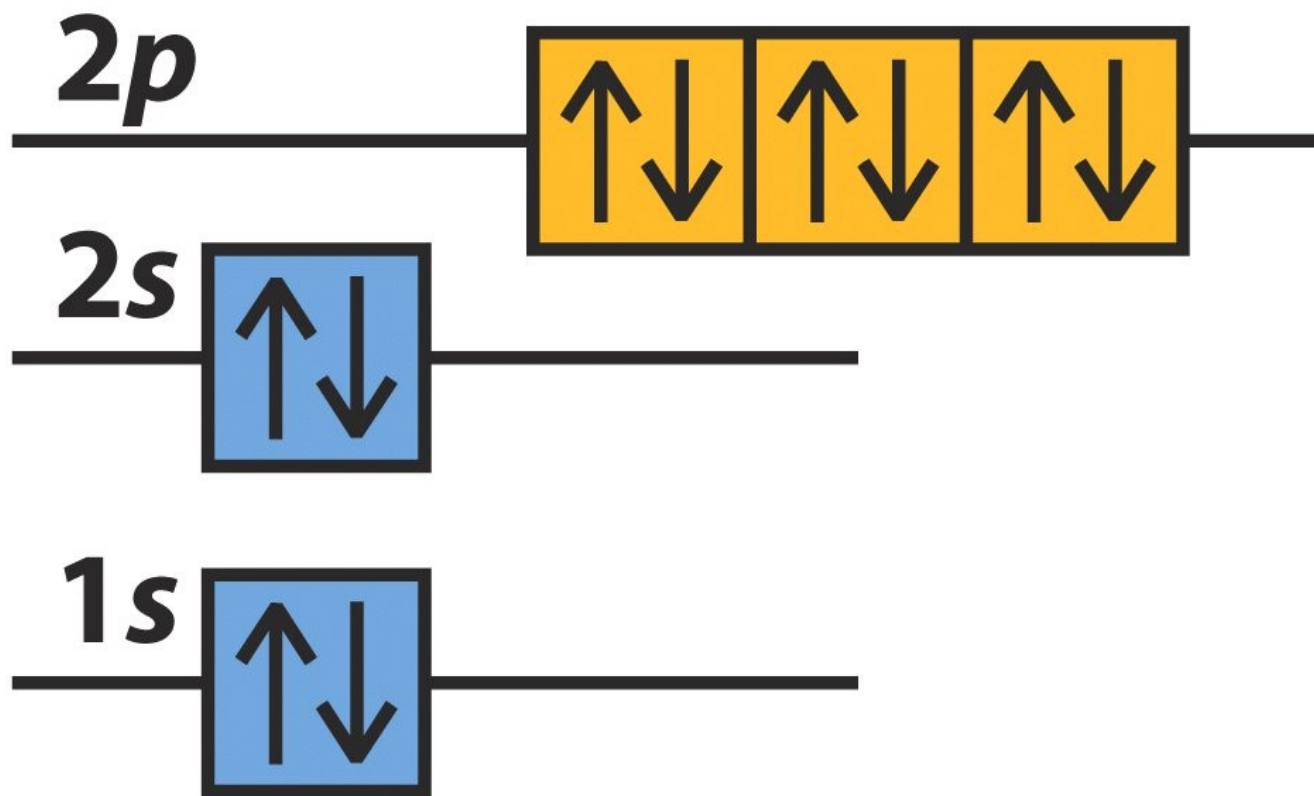
7 **N** $1s^2 2s^2 2p^3$, **[He]** $2s^2 2p^3$



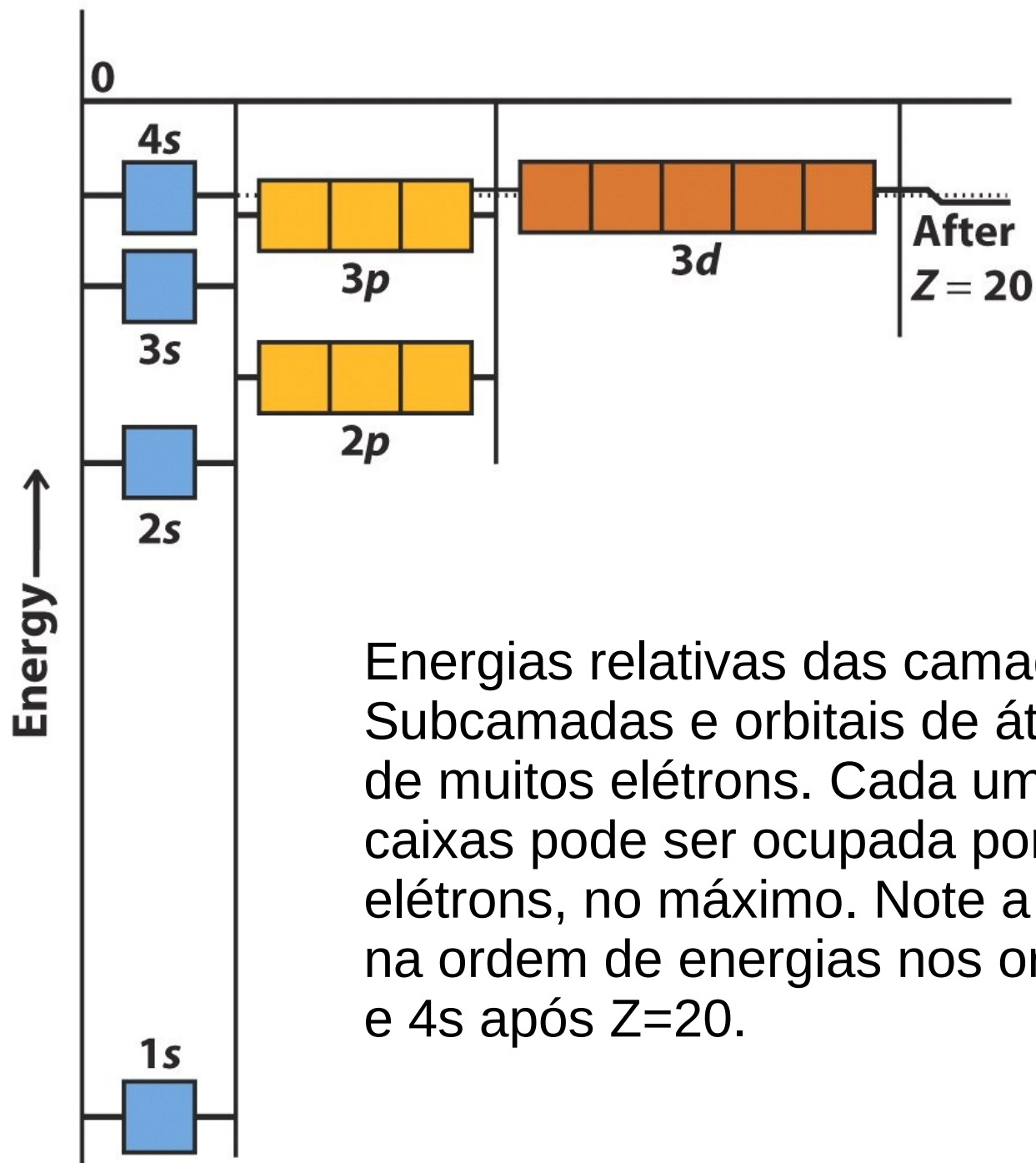
8 **$1s^2 2s^2 2p^4, [\text{He}] 2s^2 2p^4$**



9 F $1s^2 2s^2 2p^5$, [He] $2s^2 2p^5$

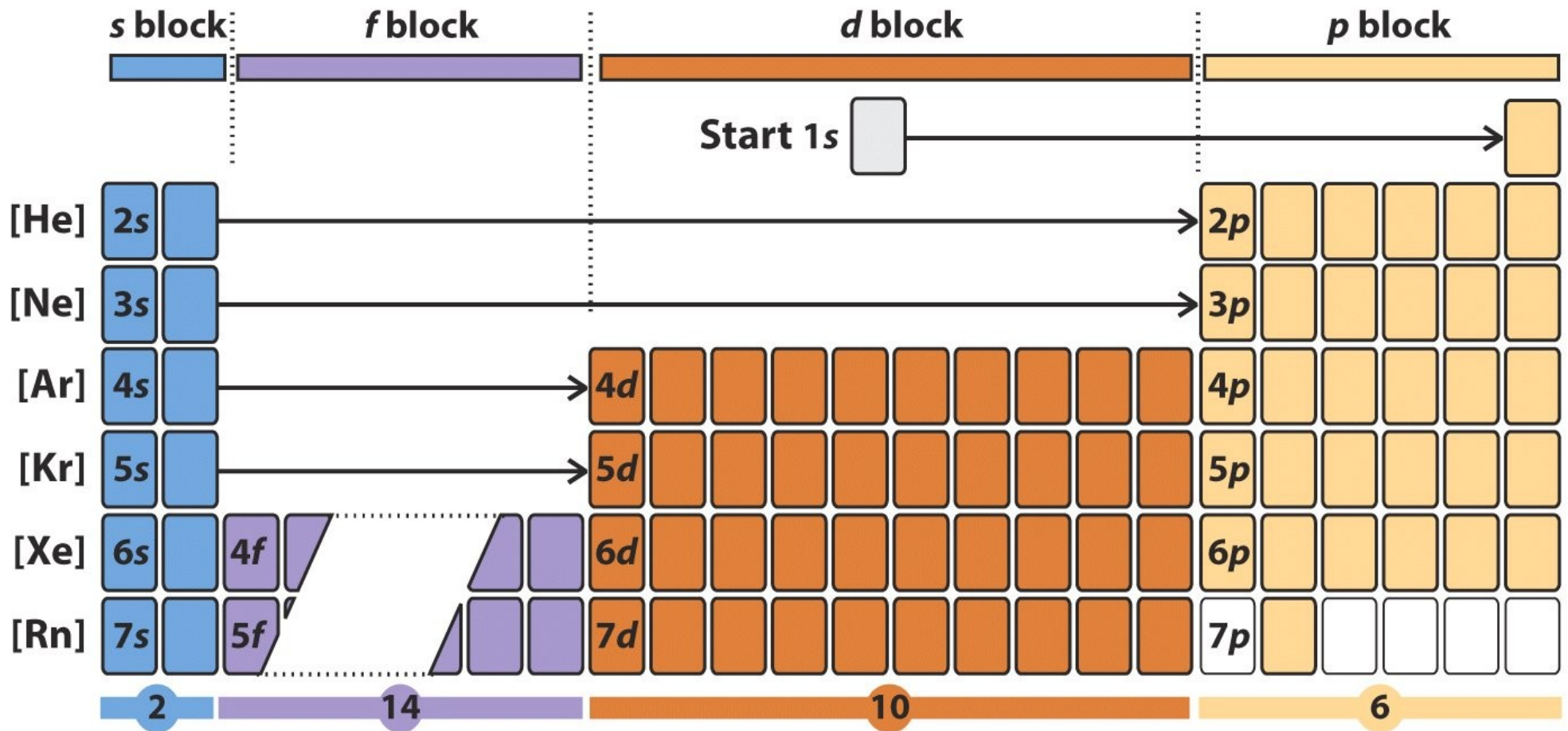


10 **Ne $1s^2 2s^2 2p^6$, [He] $2s^2 2p^6$**



Energias relativas das camadas, Subcamadas e orbitais de átomos de muitos elétrons. Cada uma das caixas pode ser ocupada por dois elétrons, no máximo. Note a mudança na ordem de energias nos orbitais 3d e 4s após $Z=20$.

Tabela Periódica





Dimitri Ivanovich
Mendeleev
(1834-1907)

- Com a Tabela Periódica previu-se os elementos Sc (Escândio, $Z=21$) e Ge (Germânio, $Z=32$);
- Inclusão dos gases nobres também veio depois.

Tabela Periódica: mais previsões

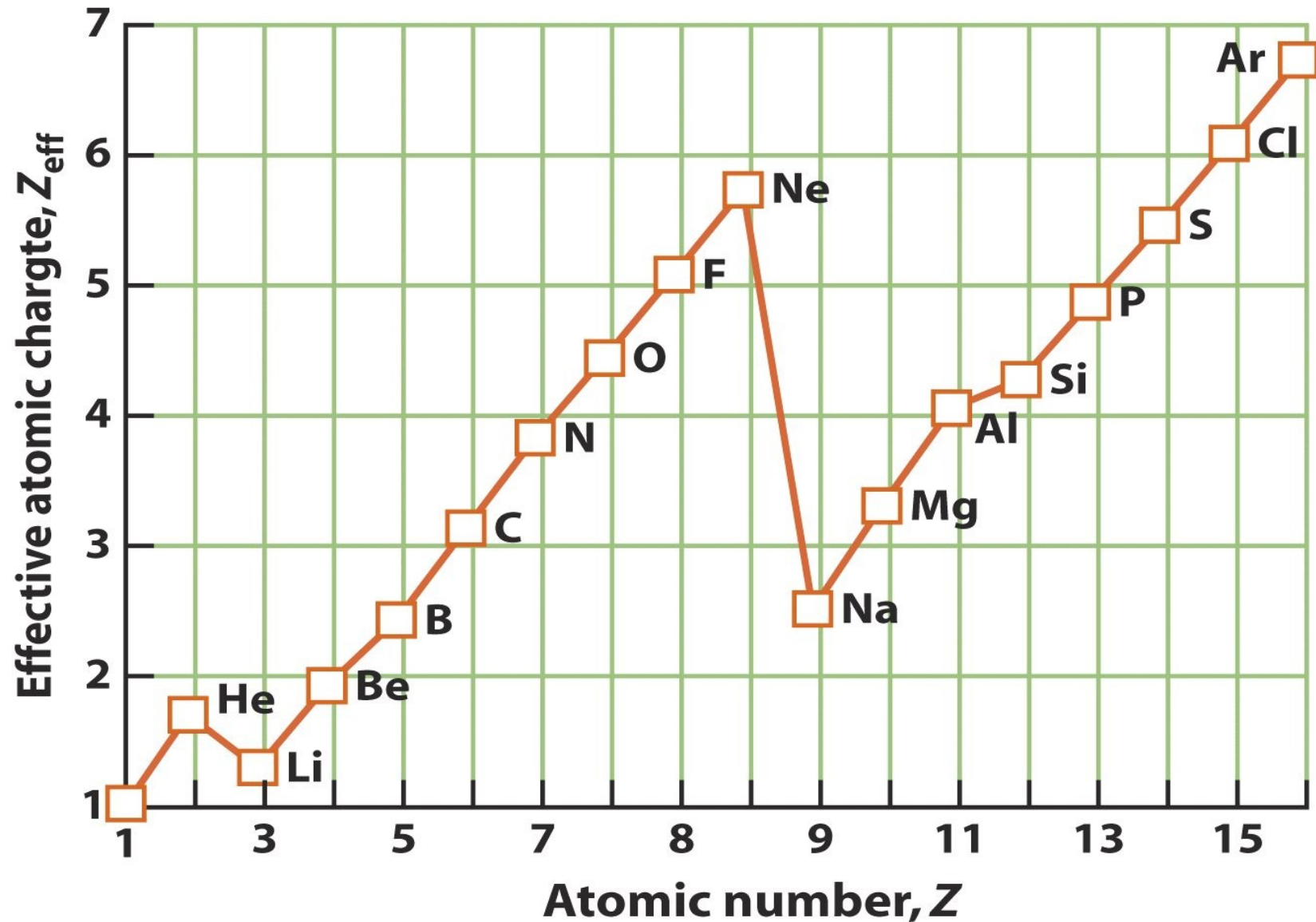
- Urânio, $Z=92$, seria o último elemento estável;
- 1934 → Enrico Fermi propôs que novos elementos poderiam ser criados bombardeando-se núcleos com nêutrons. → $Z=100$;
- Fusão a frio → $Z=114$;
- Exercício: Preencher os orbitais do Urânio.

O grande triunfo de Mendeleev foi não somente sua capacidade de acomodar os elementos conhecidos na época em um esquema que ressaltava as suas semelhanças químicas, mas também (e principalmente!) de fazer previsões sobre a existência de elementos que ainda não eram conhecidos. Com isso, a tabela ultrapassou os limites de um mero esquema classificatório de substâncias químicas.

Ivan S. Oliveira, pag. 118

Propriedades periódicas

Carga Efetiva



Propriedades Periódicas

		Group							
		1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
Period	2	Li 157	Be 112	B 88	C 77	N 74	O 66	F 64	Ne
	3	Na 191	Mg 160	Al 143	Si 118	P 110	S 104	Cl 99	Ar
	4	K 235	Ca 197	Ga 153	Ge 122	As 121	Se 117	Br 114	Kr
	5	Rb 250	Sr 215	In 167	Sn 158	Sb 141	Te 137	I 133	Xe
	6	Cs 272	Ba 224	Tl 171	Pb 175	Bi 182	Po 167	At	Rn

Atomic radius (pm)

251–300

201–250

151–200

101–150

51–100

Propriedades Periódicas

		Group							
		1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
Period	2	Li 58	Be ²⁺ 27	B ³⁺ 12	C	N ³⁻ 171	O ²⁻ 140	F ⁻ 133	Ne
	3	Na ⁺ 102	Mg ²⁺ 72	Al ³⁺ 53	Si	P ³⁻ 212	S ²⁻ 184	Cl ⁻ 181	Ar
	4	K ⁺ 138	Ca ²⁺ 100	Ga ³⁺ 62	Ge	As ³⁻ 222	Se ²⁻ 198	Br ⁻ 196	Kr
	5	Rb ⁺ 149	Sr ²⁺ 116	In ³⁺ 72	Sn	Sb	Te ²⁻ 221	I ⁻ 220	Xe
	6	Cs ⁺ 170	Ba ²⁺ 136	Tl ³⁺ 88	Pb	Bi	Po	At	Rn

Ionic radius (pm)

- 201–250
- 151–200
- 101–150
- 51–100
- 1–50

Propriedades Periódicas

Energia de ionização

		Group						18/VIII	
		1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	
Period						<div>H 1310</div>			<div>He 2370</div>
	2	<div>Li 519</div>	<div>Be 900</div>	<div>B 799</div>	<div>C 1090</div>	<div>N 1400</div>	<div>O 1310</div>	<div>F 1680</div>	<div>Ne 2080</div>
	3	<div>Na 494</div>	<div>Mg 736</div>	<div>Al 577</div>	<div>Si 786</div>	<div>P 1011</div>	<div>S 1000</div>	<div>Cl 1255</div>	<div>Ar 1520</div>
	4	<div>K 418</div>	<div>Ca 590</div>	<div>Ga 577</div>	<div>Ge 784</div>	<div>As 947</div>	<div>Se 941</div>	<div>Br 1140</div>	<div>Kr 1350</div>
	5	<div>Rb 402</div>	<div>Sr 548</div>	<div>In 556</div>	<div>Sn 707</div>	<div>Sb 834</div>	<div>Te 870</div>	<div>I 1008</div>	<div>Xe 1170</div>
	6	<div>Cs 376</div>	<div>Ba 502</div>	<div>Tl 590</div>	<div>Pb 716</div>	<div>Bi 703</div>	<div>Po 812</div>	<div>At 1037</div>	<div>Rn 1036</div>

Ionization energy (kJ·mol⁻¹)

2001–2500

1501–2000

1001–1500

501–1000

1–500

Propriedades Periódicas

Afinidade eletrônica

		Group						18/VIII	
		1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	
Period	2	Li +60	Be ≤0	B +27	C +122	N -7	O +141 -844	F +328	Ne ≤0
	3	Na +53	Mg ≤0	Al +43	Si +134	P +72	S +200 -532	Cl +349	Ar ≤0
	4	K +48	Ca +2	Ga +29	Ge +116	As +78	Se +195	Br +325	Kr ≤0
	5	Rb +47	Sr +5	In +29	Sn +116	Sb +103	Te +190	I +295	Xe ≤0
	6	Cs +46	Ba +14	Tl +19	Pb +35	Bi +91	Po +174	At +270	Rn ≤0

Electron affinity (kJ·mol⁻¹)

- >300
- 200–300
- 100–200
- 0–100
- <0

Bibliografia

- Ivan S. Oliveira, Física Moderna para iniciados, interessados e aficionados, vol. 1, cap. 3, ed. Livraria da Física (2005).
- Atkins e Jones, Princípios de Química, cap. 1, ed. Bookman (2012).