

# Química

## Mecânica Quântica Moderna

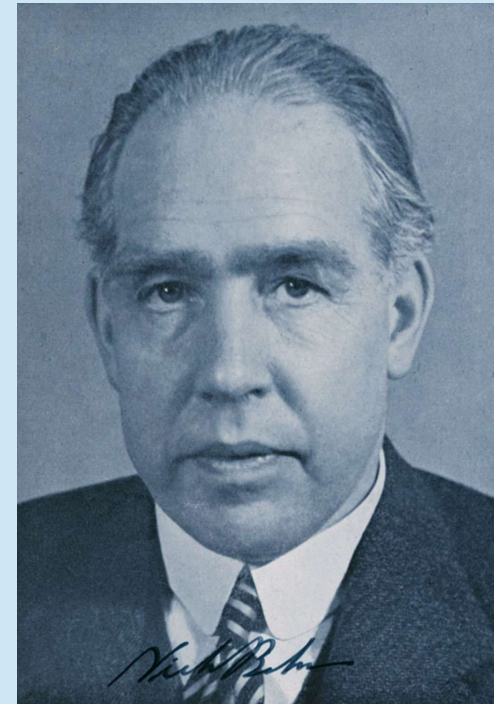
**Prof. Diego J. Raposo (djrs@poli.br)**

**UPE – Poli**

**2025.2**

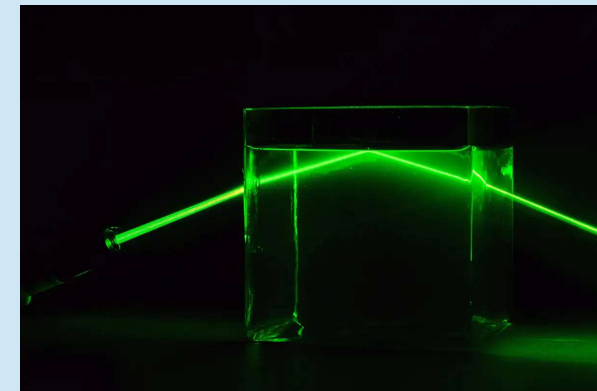
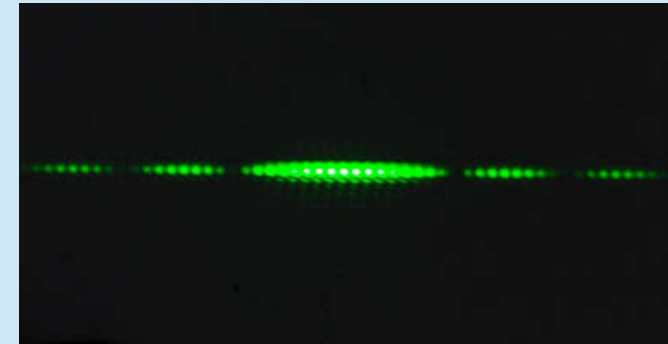
# Reflexões sobre o modelo de Bohr

- Inovações trazidas pelo modelo de Bohr:
  - Explicação e cálculo de espectros de absorção/emissão de átomos com um elétron, chamados de hidrogenóides;
  - Uso bem sucedido da hipótese quântica na descrição da estrutura dos átomos.
- Limitações do modelo de Bohr
  - Não é aplicável para átomos com mais de um elétron;
  - Não descreve substâncias com mais de um átomo;
  - Não explica a diferença de intensidade entre as linhas, entre outros.



# Dualidade onda-partícula

- Tais limitações se devem, em parte, a outra propriedade muito importante no domínio de partículas tão pequenas: a dualidade onda-partícula;
- Ondas e partículas apresentam propriedades muito diferentes:
  - **Onda:** posição, momento e massa indefinidos.
  - **Partículas:** Posição, momento e massa definidos.
- A luz exibe propriedades de onda e de partícula:
  - Propriedades de onda: interferência, difração;
  - Propriedades de partícula: efeito Tyndall, refração (posição, trajetória), efeito fotoelétrico, luminescência (momento mínimo).



# Eq. de Le Broglie

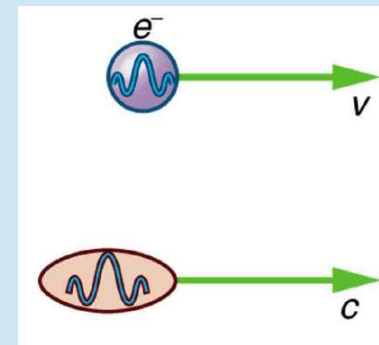
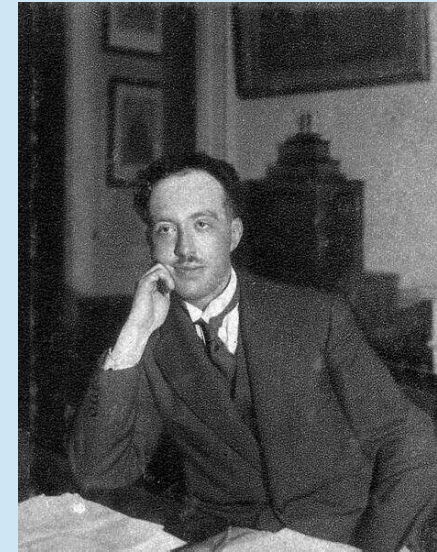
- Usando a Eq. de Planck ( $E = hf$ ) e a de Einstein ( $E=pc$ ), que relaciona a energia e o momento da luz, Le Broglie uniu em uma só equação a característica corpuscular (momento) e ondulatória (comprimento de onda) da luz:

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

- Le Broglie foi além e **propôs que a relação era válida para qualquer corpo** com massa  $m$  e velocidade  $v$ , possuindo propriedades de partícula e de onda simultaneamente:

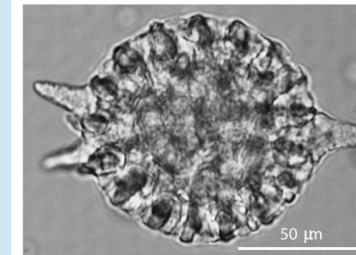
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

- A confirmação da **Eq. de Le Broglie** veio a partir de dois experimentos:
  - Efeito Compton*: fótons têm momento
  - Difração de elétrons*: eles exibem propriedades ondulatórias também

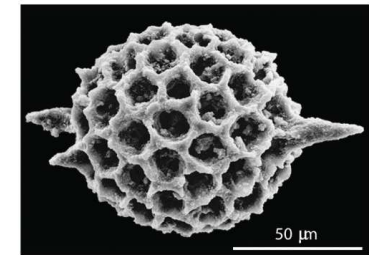


# Exemplos

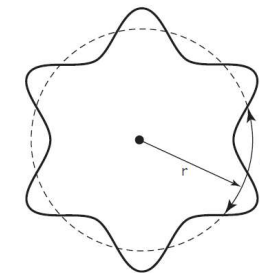
- 1) Calcule o comprimento de onda de um hambúrguer de 500 g a 1 m/s. R.:  $1,33 \cdot 10^{-23} \text{ \AA}$ .
- 2) Calcule o comprimento de onda do elétron a  $9,47 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ . R.:  $0,77 \text{ \AA}$ .
- Corpos na nossa escala tamanho e massa têm comprimento de onda muito pequeno para que propriedades ondulatórias sejam verificadas na prática. Então o comportamento simultâneo onda-partícula é algo inerente ao domínio microscópico;
- Confirmação adicional à abordagem foi a explicação bem sucedida de Le Broglie para a razão da condição de quantização de Bohr funcionar.



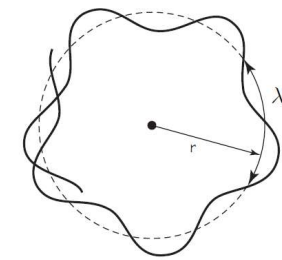
(a) Radiolarian under light microscope



(b) Radiolarian under electron microscope



$$2\pi r = 6\lambda$$

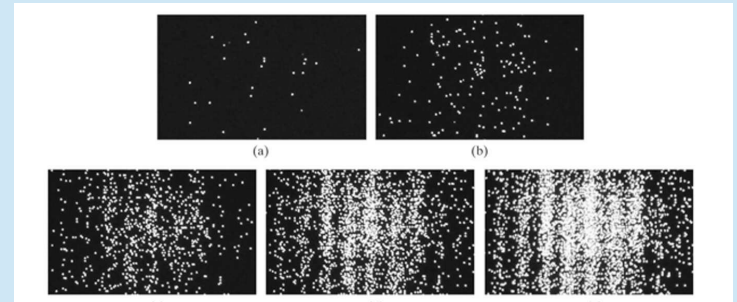


$$2\pi r \neq n\lambda$$

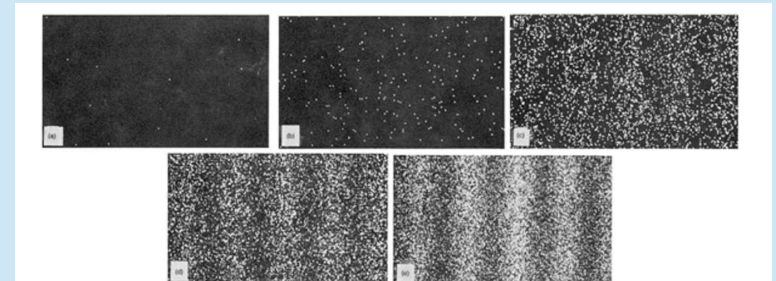
# Interpretação de Born

- Se partícula-onda, qual a função de onda  $\Psi$ ? É onda de quê?
- $\Psi$  é um objeto matemático sem significado físico intrínseco. Porém,  $|\Psi|^2$  é a **probabilidade de encontrar o elétron** em certa região do espaço. Essa é a interpretação de Born.
- Não podemos determinar precisamente se uma moeda lançada dará cara ou coroa. Mas, por meio de medidas coletivas, podemos ver **padrões de probabilidade e fazer previsões**.
- Portanto, calcular  $|\Psi|^2$  é uma maneira de fazer previsões. Em certo sentido,  $\Psi$  não é uma onda comum, que se propaga em um meio, mas um objeto matemático que permite obter probabilidades.

## Experimentos de dupla fenda



1 fóton por vez



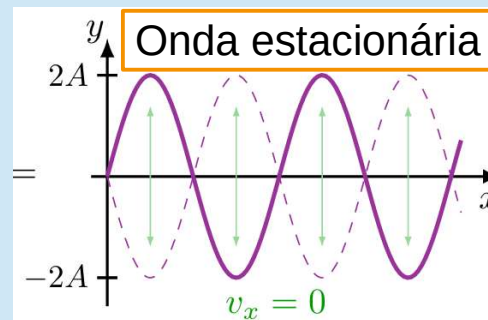
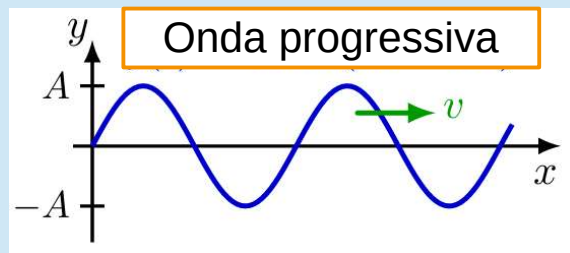
1 elétron por vez

# Equação de Schrodinger

- Se  $\Psi$  é tão importante, como calculá-lo? Schrödinger sugeriu o uso de duas equações de onda:

**a)** Uma para determinar a função de **ondas progressivas**, sendo dependente do espaço e do tempo,  $\Psi(x,t)$  (ondas tais como a da luz);

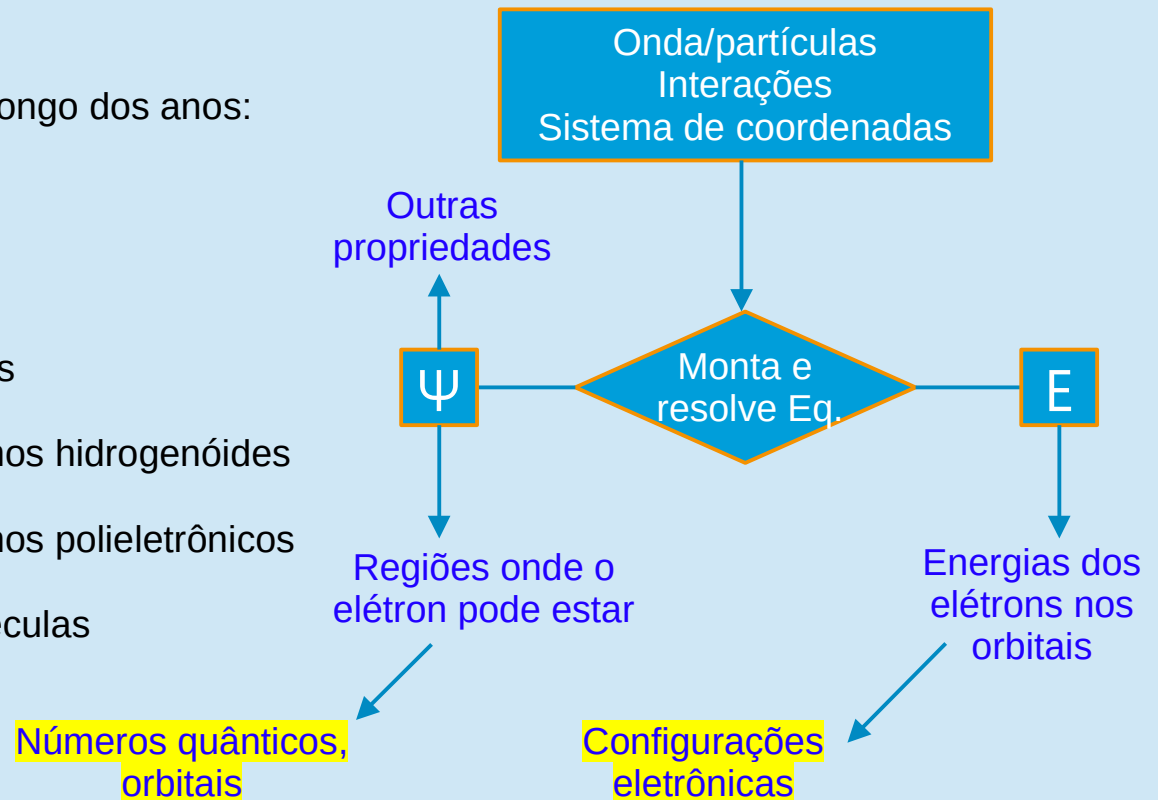
**b)** Outra para determinar a função em **ondas estacionárias**, que depende apenas do espaço,  $\Psi(x)$  (ondas de matéria confinada, como uma partícula em uma caixa);





# Eq. de Schrödinger

- A segunda equação é a adequada para descrever orbitais e energias em um átomo, por isso vamos focar nela. Para usá-la emprega-se o esquema ao lado.
- Ele permitiu que os cientistas previssem, ao longo dos anos:
  - A Eq. de Le Broglie
  - O princípio da Incerteza de Heisenberg
  - Resultados de experimentos com fendas
  - Energias e outras propriedades de átomos hidrogenóides
  - Energias e outras propriedades de átomos polieletrônicos
  - Energias e outras propriedades de moléculas
  - E muito mais!





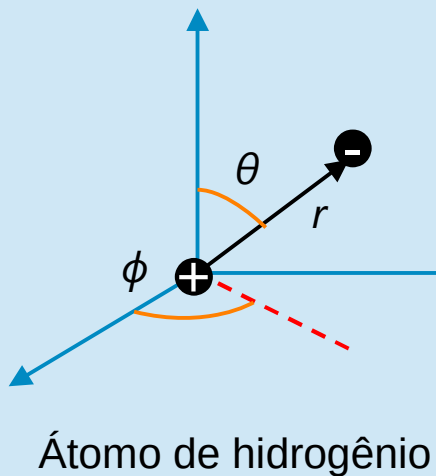
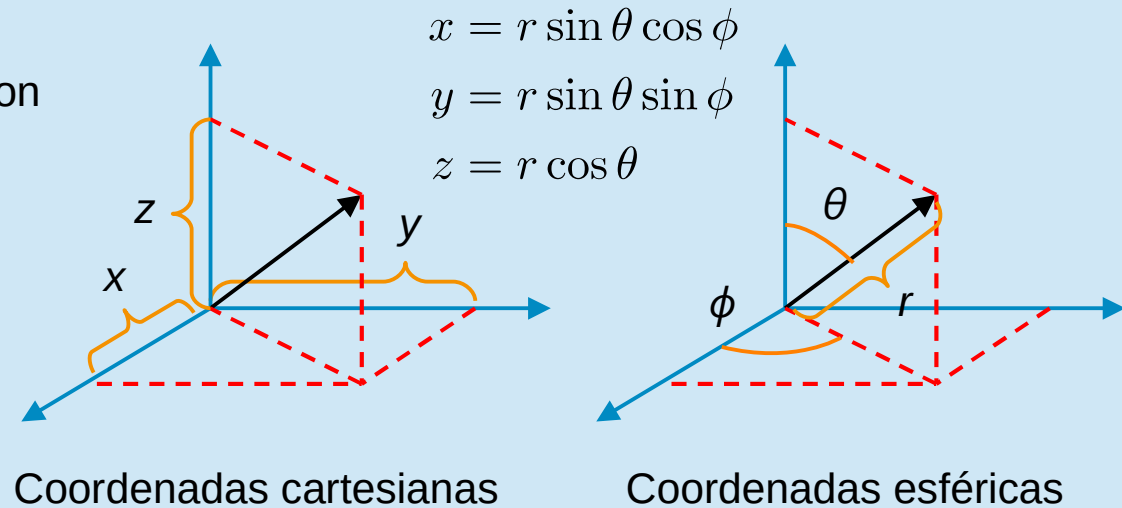
# Eq. de Schrödinger para H

Sistema:

Partículas: próton e elétron

Coordenadas: esféricas

Interações: coulomb



Resolve Eq. de Schrödinger

$$\psi(r, \theta, \phi, n, l, m_l)$$

Números inteiros chamados de números quânticos

Para estudar  $\Psi$  selecionamos  $n$ ,  $l$  e  $m_l$  específicos, resultando em:

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)$$

**ORBITAL**

# Números quânticos

- Número quântico principal:
  - $n = 1, 2, \dots$
  - Designa camada (nível): K ( $n=1$ ), L ( $n=2$ ), M ( $n=3$ ), etc...
  - Indica energia e distância do núcleo (tamanho do orbital): cresce com  $n$ ;
- Número quântico do momento angular:
  - $l = 0, 1, 2, \dots n-1$
  - Designa subcamada (subnível): s ( $l=0$ ), p ( $l=1$ ), d ( $l=2$ ), f ( $l=3$ ), etc;
  - Indica forma do orbital, e energia em um mesmo nível: cresce com  $l$ ;

$n$	camada	$l$	subnível
1	K	0	s
2	L	0	s
		1	p
3	M	0	s
		1	p
		2	d

# Números quânticos

- Número quântico magnético:

- $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$
- Representa a **orientação espacial** do orbital;
- Símbolos** correspondentes a essas orientações **variam**.
- Cada valor de  $m_l$  (para dados  $n$  e  $l$ ) corresponde a um orbital, muitas vezes representado por uma caixa.

subnível	$l$	$m_l$	caixas
s	0	0	<div>□ 0</div>
p	1	$0, \pm 1$	<div>□ □ □ -1 0 +1</div>
d	2	$0, \pm 1, \pm 2$	<div>□ □ □ □ □ -2 -1 0 +1 +2</div>
f	3	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	<div>□ □ □ □ □ □ □ -3 -2 -1 0 +1 +2 +3</div>

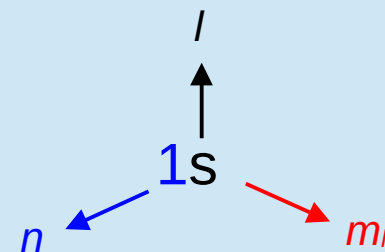
# Números quânticos

$n$	camada	$l$	subcamada	$m_l$	Orbitais	Símbolos
1	K	0	s	0	<div style="text-align: center;">□ 0</div>	1s
2	L	0	s	0	<div style="text-align: center;">□ 0</div>	2s
		1	p	0, $\pm 1$	<div style="text-align: center;">□ □ □ -1 0 +1</div>	2p ( $2p_x, 2p_y, 2p_z$ )
3	M	0	s	0	<div style="text-align: center;">□ 0</div>	3s
		1	p	0, $\pm 1$	<div style="text-align: center;">□ □ □ -1 0 +1</div>	3p ( $3p_x, 3p_y, 3p_z$ )
		2	d	0, $\pm 1, \pm 2$	<div style="text-align: center;">□ □ □ □ □ -2 -1 0 +1 +2</div>	3d ( $3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$ )

Dada uma camada ( $n$ ), quantos subníveis? R.:  $n$  subníveis

Dado uma subcamada ( $l$ ), quantos orbitais? R.:  $2l + 1$  orbitais

Dada uma camada ( $n$ ), quantos orbitais? R.:  $n^2$

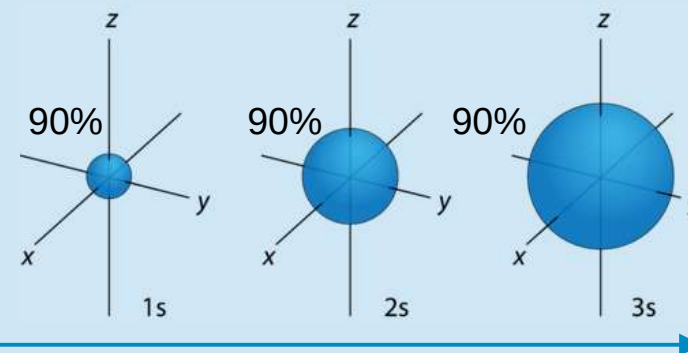


# Exemplos

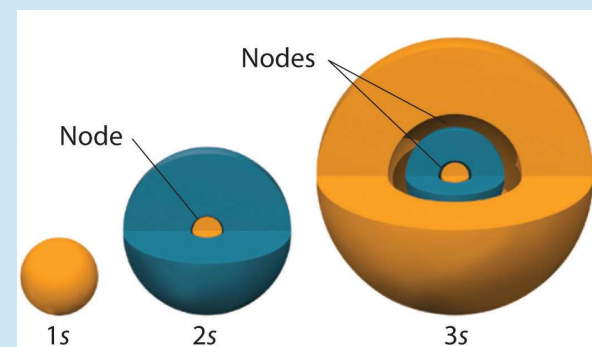
- 1) Quais os valores possíveis de  $m_l$  para o subnível f?
- 2) Na camada N, quantos orbitais encontramos?
- 3) Se uma camada possui  $n = 7$ , determine quantos subníveis e quantos orbitais no total?
- 4) Qual orbital possui maior energia, 2s ou o 1s?
- 5) Cada orbital pode possuir até dois elétrons. Qual o máximo de elétrons na camada M?

# Orbitais s ( $l = 0$ )

- $\psi$  só depende de  $r$ : esfericamente simétrico;
- Podemos representar os orbitais como **superfícies de contorno**: fixa-se  $\psi$  (e probabilidade de encontrar elétron,  $|\psi|^2$ ), e desenha superfície associada a certa probabilidade (geralmente 90%);
- O tamanho dos orbitais s cresce com aumento de  $n$ ;
- A função de onda pode conter **nós**: regiões onde a probabilidade de encontrar o elétron é nula, e **separam regiões onde  $\psi$  é positiva e negativa**.
- O número de superfícies nodais é igual a  $n-1$ . No orbital 1s há  $1-1 = 0$  superfícies nodais; já no orbital 2s há  $2-1=1$  casca esférica nodal, que podemos ver ao fazer uma seção transversal do orbital



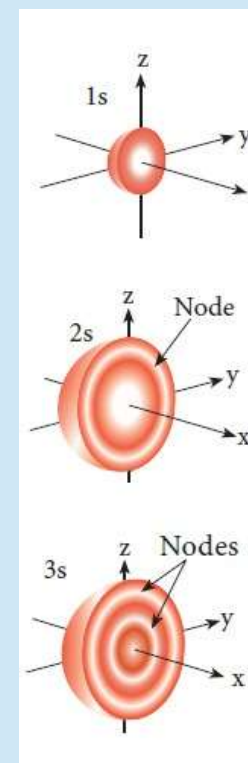
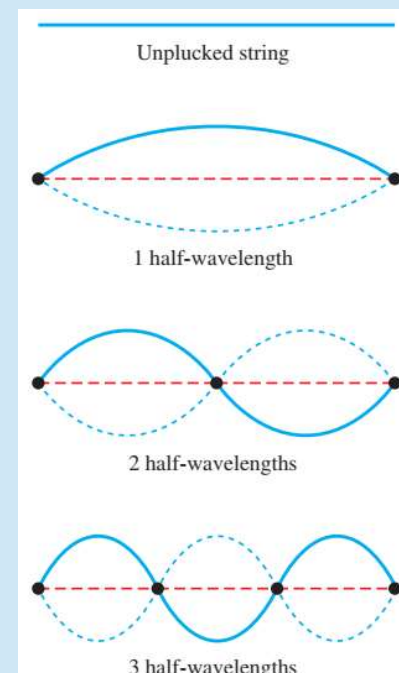
$n$  aumenta: E aumenta, distância do núcleo aumenta



# Orbitais s ( $l = 0$ )

- Os nós em uma **corda que vibra** são uma boa analogia para o que ocorre com o elétron, que está confinado às proximidades do núcleo;
- A presença dos nós também ajuda a explicar a **ordem das energias dos orbitais**: quanto mais superfícies nodais, mais fraca a interação dos elétrons naquele orbital com o núcleo, logo maior (menos negativa) a energia.
- Nos orbitais s a probabilidade de encontrar o elétron próximo do núcleo cai com o aumento do  $n^\circ$  de superfícies nodais. Portanto, a ordem de energia é, como esperado (pela equação de  $E(n)$ ):

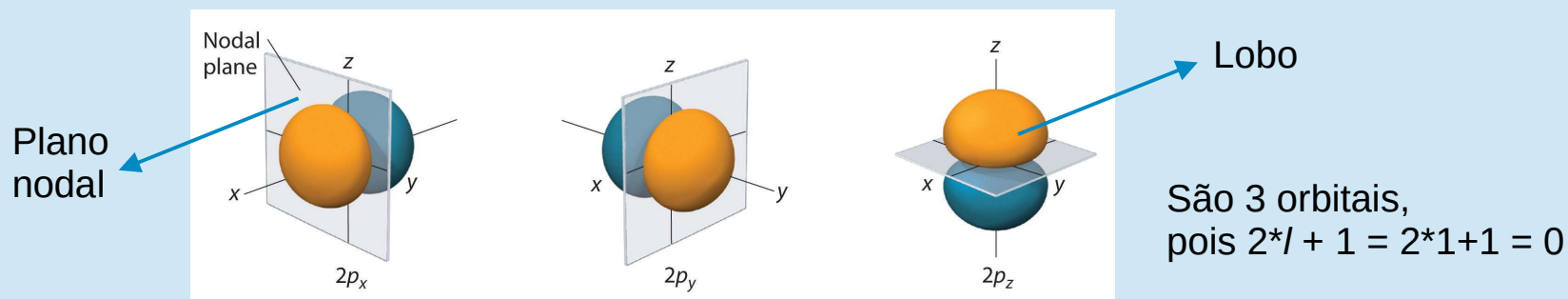
$$E(1s) < E(2s) < E(3s)$$





# Orbitais p ( $l = 1$ )

- Algumas características diferenciam os orbitais p dos s:
  - a) Só existem a partir de  $n = 2$ , logo contém **pelo menos 1 superfície nodal** e pelo menos duas fases;
  - b) Apresentam **diferentes valores de  $m_l$**  (-1, 0 e +1), logo apresentam diferentes orientações da mesma forma. É comum representar esses orbitais ao longo dos eixos x, y e z;
  - c) **depende não só de  $r$  mas de  $\theta$** , o que confere o formato de halteres;
- Os orbitais 2p ( $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ ) possuem um **plano nodal que passa pelo núcleo** separando as fases da onda. Isso diminui ainda mais a interação elétrons-núcleo em relação ao 2s, e aumentando sua energia.



# Orbitais d ( $l = 2$ )

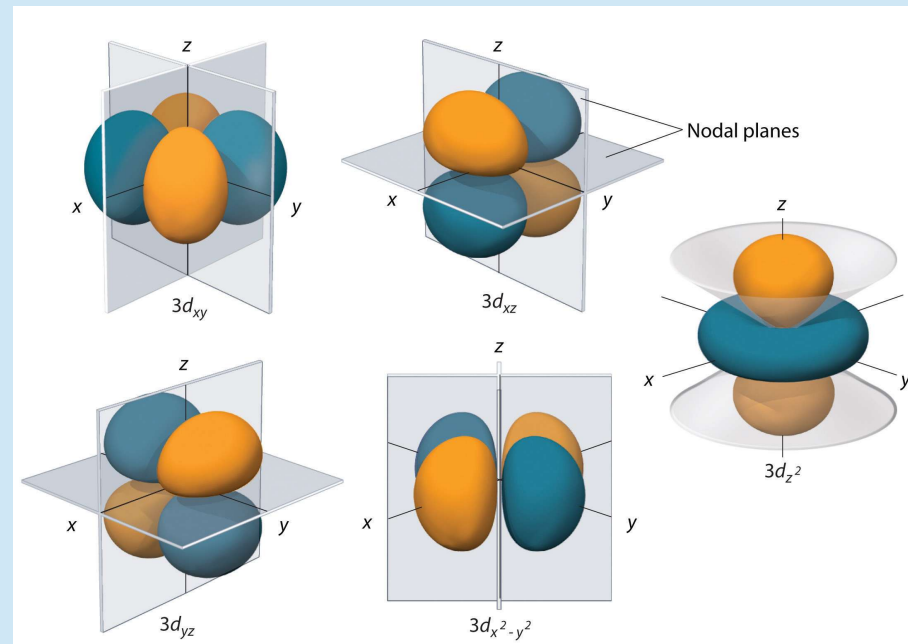
- Esses orbitais tem **formas mais complexas** que as dos orbitais s ou p;
- Possuem **pelo menos duas superfícies nodais**, o que **reduz ainda mais a interação** do núcleo com elétrons de orbitais com  $l$  menor.

- Assim, num mesmo nível com orbitais s, p e d (como o nível 3), as energias seguem a ordem:

$$E(3s) < E(3p) < E(3d)$$

- Ou seja, para um nível  $n$  qualquer, quanto maior o  $l$  maior a energia:

$$E(ns) < E(np) < E(nd) < E(nf) < \dots$$



São 5 orbitais, pois  $2 \cdot l + 1 = 2 \cdot 2 + 1 = 5$

**Bons estudos!**

# Apêndices

## ONDAS

$\tilde{N}$  TEM POSIÇÃO DEF.

$\tilde{N}$  TEM MASSA DEF.

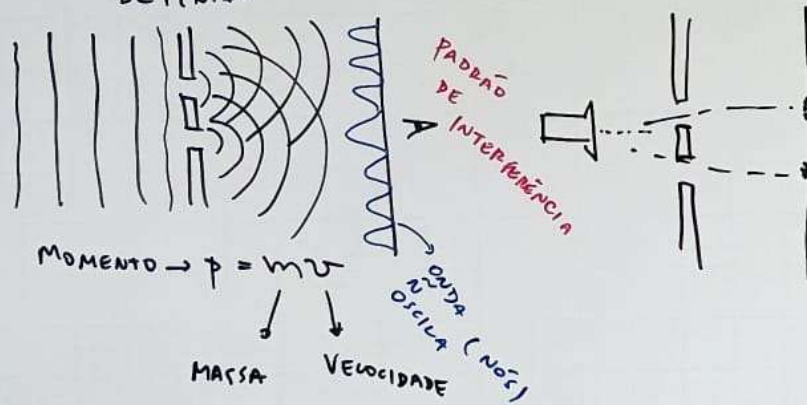
$\tilde{N}$  TEM MOMENTO DEFINIDO

## PARTÍCULAS

TEM POSIÇÃO DEF.

TEM MASSA DEF.

MOMENTO DEFIN.



## LE BROGLIE

ENERGIA DA LUZ

PLANCK:  $E_{\text{fóton}} = hf_{\text{fóton}}$

EINSTEIN:  $E_{\text{fóton}} = p_{\text{fóton}} c$

$E_{\text{PART.}} = m_{\text{PART}} c^2$

$$E_{\text{fóton}} = p_{\text{fóton}} c = hf_{\text{fóton}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{fóton}}}$$

PROP. DE ONDA

$$\lambda_{\text{fóton}} = \frac{h}{p_{\text{fóton}}}$$

PROP. DE PARTÍCULA

$$p_{\text{PART}} = mv$$

$$\lambda_{\text{PART}} = \frac{h}{p_{\text{PART}}} = \frac{h}{m_{\text{PART}} v_{\text{PART}}}$$

$6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$

$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

$\text{m/s}$

$\text{kg}$

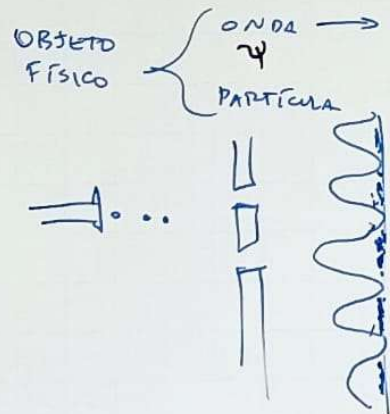
$$1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}}{0,500 \cdot 10^{-12} \text{ kg} \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}} \cdot \left( \frac{1\text{\AA}}{10^{-10}\text{ m}} \right)$$

$$= 2,663 \cdot 10^{-34+10} \text{\AA} = 13,3 \cdot 10^{-24} \text{\AA}$$

$$= 1,37 \cdot 10^{-23} \text{\AA}$$

$$1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$



INTERPRETAÇÃO DE BORN

OBJETO MATEMÁTICO  
↓  
CALCULAR PROB. DE  
ENCONTRAR PARTÍCULAS  
EM CERTAS REGIÕES  
DO ESPAÇO  
||  
 $|\psi|^2$

COMO CALCULAR  $\psi$ ?

SCHRÖDINGER {  
ONDA PROGRESSIVA  $\psi(x, t)$  EX.: LUZ  
ONDA ESTACIONÁRIA  $\psi(x)$  EX.: ELETRÃO EM ÁTOMO  
SE COMPORTA COMO ONDA CONFINADA NO ESPAÇO

$$\text{ENERGIA TOTAL} = \text{ENERGIA CINÉTICA} + \text{ENERGIA POTENCIAL}$$

ÁTOMO DE H:  $\psi(r, \theta, \phi, n, l, m_l)$

ESPECÍFICA  $n, l, m_l \Rightarrow \psi_{n, l, m_l}(r, \theta, \phi)$   
↑ NÚMEROS INTEIROS  
Orbitais

$n = \text{N}^\circ \text{ QUANTICO PRINCIPAL} = 1, 2, \dots, \infty$

SIGNIFICADO: ENERGIA, DISTANCIA

n	CAMADA
1	K
2	L
3	M
4	N
⋮	⋮

$l = \text{N}^\circ \text{ QUANTICO DO MOMENTO ANGULAR} = 0, 1, 2, \dots, n-1$

SIGNIFICADO: FORMA

n	CAMADA	l	SUBCAMADA
1	K	0	S
2	L	0	S
		1	P

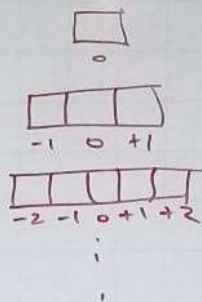
$m_l = \text{N}^\circ \text{ QUANTICO MAGNETICO} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

SIGNIFICADO: ORIENTACAO DA FORMA

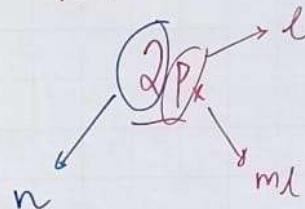
l	SUBCAMADA	$m_l$
0	S	0
1	P	0, $\pm 1$
2	d	0, $\pm 1, \pm 2$
3	F	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$

$n, l, m_l \Rightarrow \text{ORBITAL} \Rightarrow \text{CAIXA}$

N: DE CAIXAS  
//  $2 \cdot l + 1$

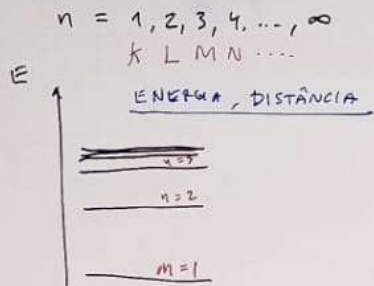


REPRESENTACAO DE ORBITAL





|||||



$n$  CRUZADA  $\Rightarrow$  E CADEIA

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

$n$	CAMADA	$l$	SUBCAMADA
1	K	0	s
2	L	0	s
		1	p

$-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$

$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

ORIENTAÇÃO

$l$	SUBCAMADA	$m_l$
0	s	0
1	p	$0, \pm 1$
2	d	$0, \pm 1, \pm 2$
3	f	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$



$n$	CAMADA	$l$	SUBCAMADA
3	M	0	s
		1	p
		2	d

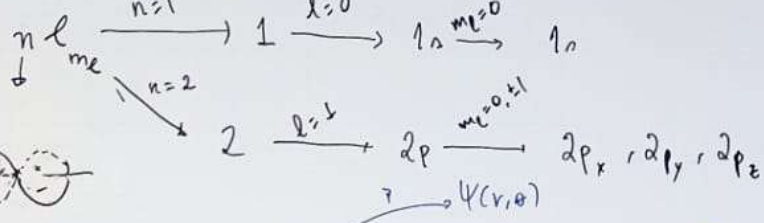
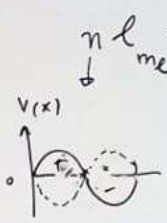
$2p \rightarrow 1 \text{ NO}$   
 $3p \rightarrow 2 \text{ NOS}$

$n=1 \quad d=0$   
 $n=2 \quad l=0 \leftarrow p$

$E(1s) < E(2s) < E(3s)$

$E(2s) < E(2p)$

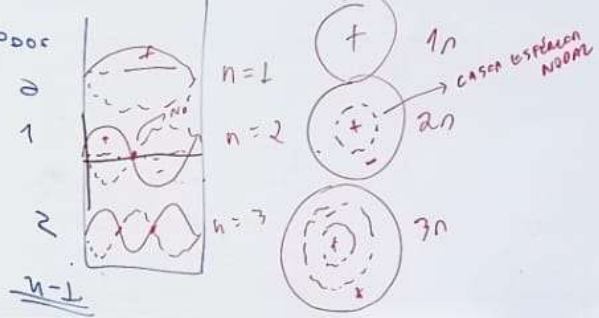
$E(n_s) < E(n_p) < E(n_d) < \dots$



$\psi(r, \theta, \phi) \rightarrow \psi(r)$

$n \uparrow \Rightarrow E \uparrow$

Nodos



CASCA ESPECIAL NORMAL