

Aula 24

Professor:

Mauricio Kischinhevsky

Estrutura da matéria (Parte 4)

Conteúdo:

Os átomos - parte 2

Teoria quântica descritiva dos átomos

Equação de Schrödinger 3-d

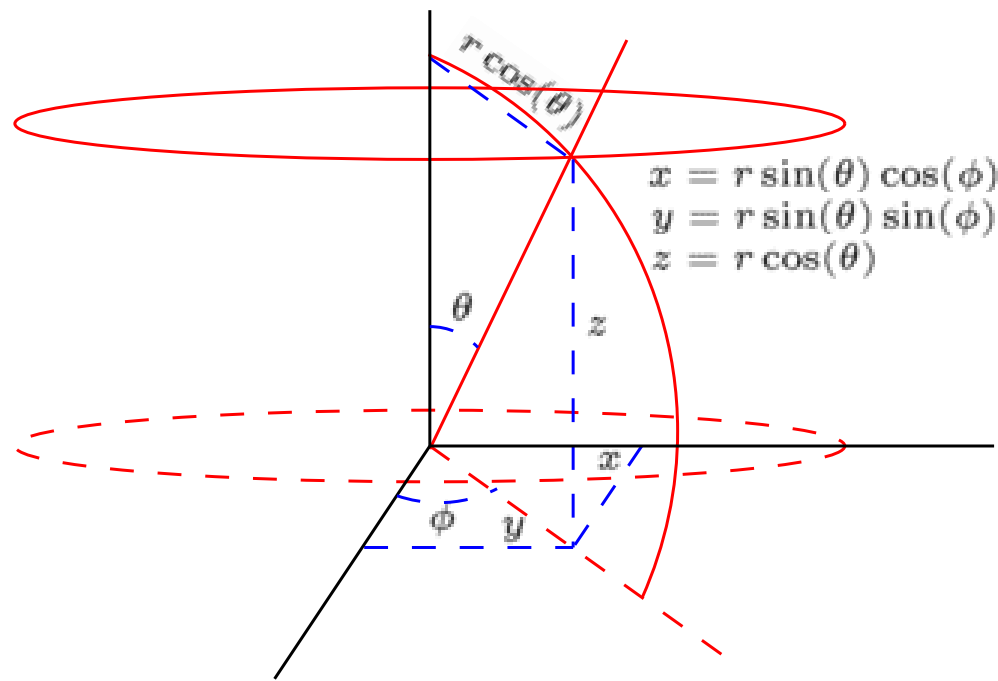
A equação independente do tempo estendida para as três dimensões espaciais assume a forma

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \cdot \psi(x, y, z) + \mathbf{U}(x, y, z) \cdot \psi(x, y, z) = \mathbf{E} \cdot \psi(x, y, z).$$

Evidentemente, o estudo dos átomos, em que há uma força central cuja intensidade depende apenas da distância radial do elétron ao núcleo, é mais praticamente realizado com o uso de coordenadas esféricas, ou seja, descrevendo o fenômeno em r , θ e ϕ em lugar das variáveis x, y e z .

Equação de Schrödinger 3-d (continuação):

Evidentemente, o estudo dos átomos, em que há uma força central cuja intensidade depende apenas da distância radial do elétron ao núcleo, é mais praticamente realizado com o uso de coordenadas esféricas, ou seja, descrevendo o fenômeno em, θ e ϕ em lugar das variáveis x, y e z .



$$-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m \cdot r^2} \times \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r} \right) - \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] + \mathbf{U}(r)\psi = \mathbf{E} \cdot \psi, \text{ onde } \psi = \psi(r, \theta, \phi).$$

A solução da equação acima pode ser obtida escrevendo o produto supondo variáveis separáveis:

$$\psi(r, \theta, \phi) = \mathbf{R}(r) \cdot f(\theta) \cdot (\phi).$$

A equação para r , única em que aparece $U(r)$, é chamada a equação radial. Relacionado a esta surge o número quântico n . Nas expressões para θ e ϕ surgem os números quânticos l e m (ou m_l), respectivamente.

O número quântico principal, n , está associado à variação da função de onda com a distância ao núcleo e, portanto, à distribuição de probabilidade radial. Os números quânticos orbital, l , e magnético, m , se relacionam ao momento angular do elétron e à variação angular da função de onda, respectivamente.

As regras obtidas após a resolução da equação de Schrödinger para os números quânticos são:

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

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$$

$$m_l = -l, -l + 1, -l - 2, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, l + 1, 1.$$

O módulo do momento angular orbital do elétron se relaciona com o número quântico orbital. Ademais, o número quântico magnético está relacionado com a componente z momento angular do elétron em relação a uma certa direção; escolhendo-se a direção de um campo magnético externo como sendo a direção z, a componente z do momento angular do elétron é dada pela condição de quantização (que fora postulado por Bohr antes da fundamentação)

$$\mathbf{L} \sqrt{l(l + 1)} \cdot \hbar \text{ e } \mathbf{L}_z \cdot m_l \cdot \hbar.$$

Exemplo:

Se o momento angular de um elétron é caracterizado pelo número quântico orbital $l=2$, quais são os valores possíveis de L_z e qual o menor ângulo possível entre o momento angular e o eixo z ?

Resposta:

Podem-se escrever os valores possíveis de L_z ,

$$\mathbf{L}_z = m_l \cdot \hbar \text{ onde } m_l = -2, -1, 0, 1, 2.$$

A seguir, expressa-se o ângulo entre o momento angular e o eixo z em termos de L e L_z , ou seja,

$$\cos(\theta) = \frac{\mathbf{L}_z}{\mathbf{L}} = \frac{m_l \cdot \hbar}{\sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}.$$

identificando-se em seguida o menor ângulo quando $m_l = l = 2$:

$$\cos(\theta_{\min}) = \frac{2}{\sqrt{2(2+1)}} = \frac{2}{\sqrt{6}} = 0,816 \Rightarrow \theta_{\min} = 35,3^\circ.$$

Observe que o momento angular não pode ficar alinhado com z.

Átomo de hidrogênio

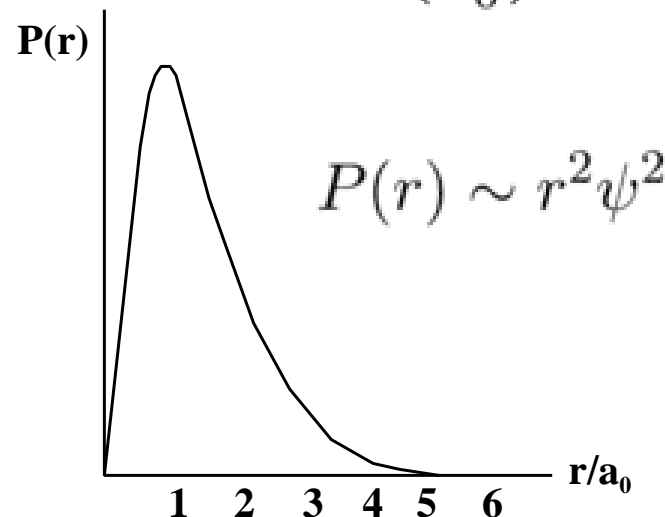
A solução da equação radial (no estado fundamental, $n=1, l=0, m=0$) é

$$\psi_{1,0,0} = C_{1,0,0} \cdot e^{-2r/a_0}, \text{ com } a_0 = \frac{\hbar^2}{m \cdot k \cdot e^2} = 0,0529 \text{ nm}$$

(primeiro raio de Bohr) ($C_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}}$).

A densidade de probabilidade radial tem a forma

$$P(r) = 4\pi r^2 \psi^2 = \left(\frac{4}{a_0^3} \right) r^2 \cdot e^{-2r/a_0}$$



Exemplo:

Determine a probabilidade de um elétron que ocupa o estado fundamental do átomo de hidrogênio ser encontrado em uma casca esférica fina de raio r e espessura $0,06a_0$, nos casos (a) $r=a_0$ e (b) $r=2a_0$.

Resposta:

Calcula-se $P(r)dr$, ou seja,

$$(a) P(r)\Delta r = \left[\frac{4}{a_0^3} r^2 e^{\frac{2r}{a_0}} \right] \Delta r = \left[\frac{4}{a_0^3} a_0^2 e^{-2} \right] (0,06a_0) = 0,0325,$$

$$(b) P(r)\Delta r = \left[\frac{4}{a_0^3} r^2 e^{\frac{2r}{a_0}} \right] \Delta r - \left[\frac{4}{a_0^3} a_0^2 e^{-2} \right] (0,06a_0) = 0,0176.$$

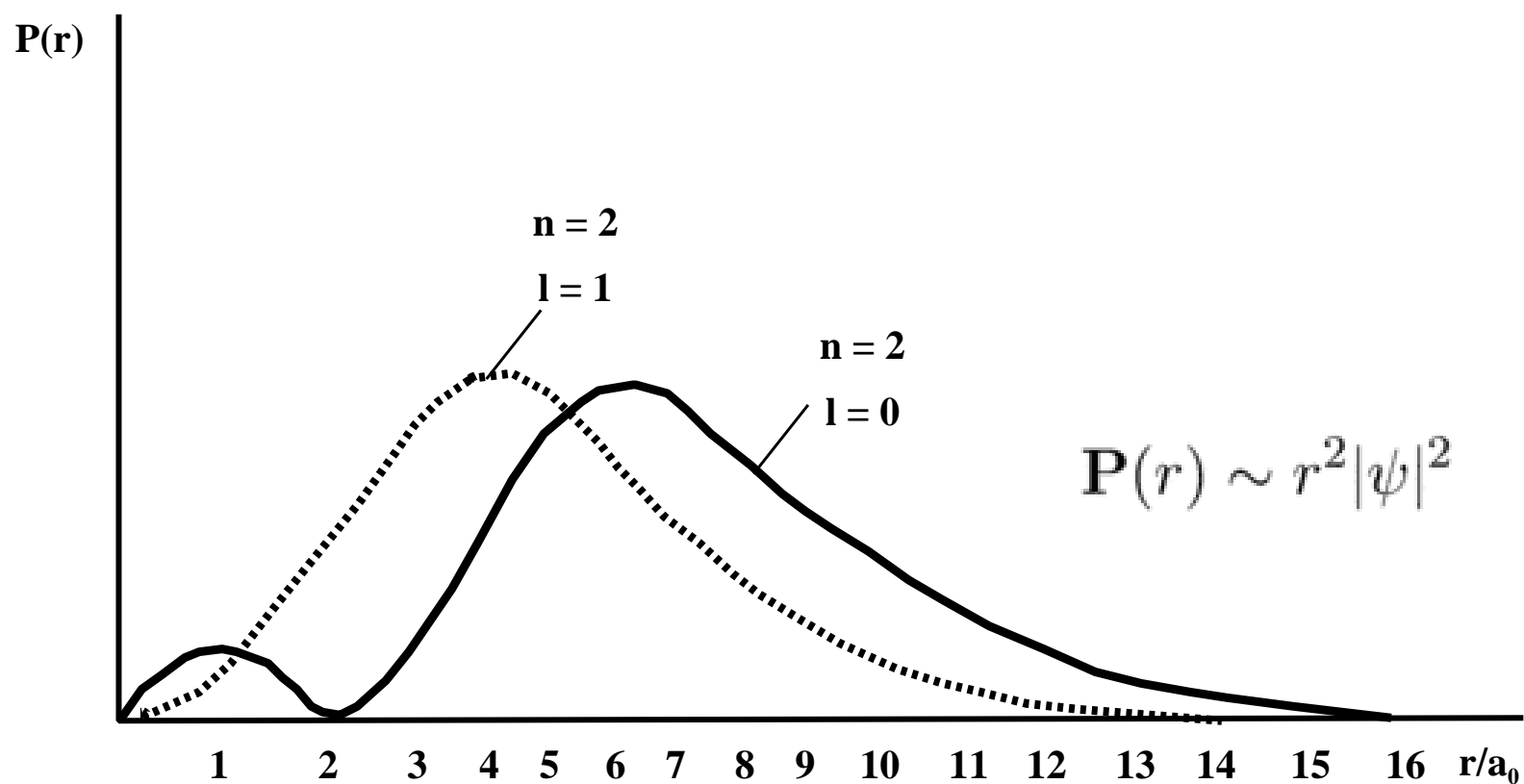
O primeiro estado excitado. Neste caso, $n=2$ e l pode ser 0 ou 1. Para $l=0$ e

$m=0$ tem-se a função radialmente simétrica $\psi_{2,0,0} = C_{2,0,0} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$,
para $l=1, m$ (ou m_l) pode ser 0, -1 ou +1. Tem-se

$$\psi_{2,1,0} = C_{2,1,0} \cdot \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \cos\theta$$

$$\text{e } \psi_{2,1,\pm 1} = C_{2,1,1} \cdot \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \sin\theta e^{\pm i\phi}.$$

Resposta (continuação):



A tabela periódica.

Átomos com mais de um elétron: resolução por métodos aproximativos. Primeira estimativa de funções de onda feita com elétrons independentes, aperfeiçoada para contemplar as interações entre os elétrons, iterativamente. Como cada elétron pode ter duas componentes possíveis do momento magnético em relação a qualquer eixo, há um número quântico adicional (de spin), m_s , que só pode assumir os valores $\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. O estado de cada elétron é, então, descrito por quatro números quânticos: n , l , m , m_s . Em geral, quanto menores os valores de n e l , menor a energia. A especificação destes números quânticos é denominada configuração eletrônica. Em geral, l é especificado de acordo com a mesma convenção utilizada para rotular os estados do átomo de hidrogênio, ou seja, s, p, d, f, g e h correspondentes, respectivamente, a $l=0,1,2,3,4,5$. Os valores de n são chamados de camadas, rotuladas de acordo com a convenção K para $n=1$, L para $n=2$, etc.

A tabela periódica.

O Princípio de Exclusão de Pauli estipula que não podem existir em um átomo dois elétrons em um mesmo estado quântico. Assim, a "construção" de um átomo se faz acrescentando elétrons às sucessivas camadas de energia mais baixa, de forma compatível com o Princípio de Exclusão de Pauli.

Exemplos:

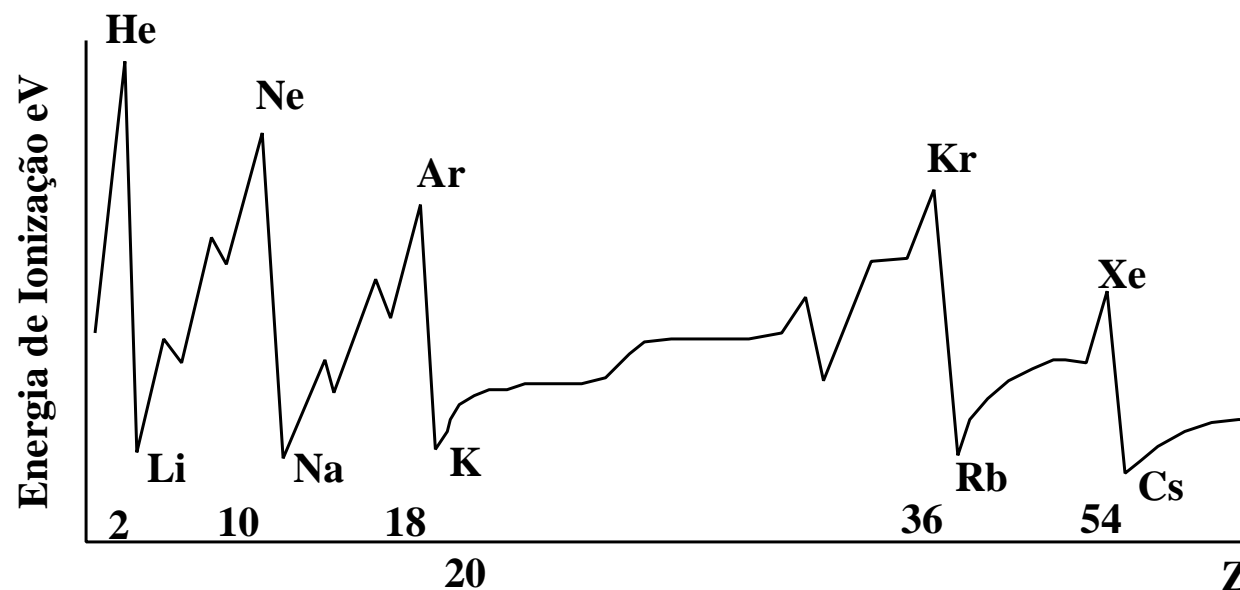
O átomo de hidrogênio possui apenas um elétron, que fica no estado denominado $1s$ ($n=1$, $l=0$, $m=0$, $m_s=1/2$ ou $-1/2$), com energia de ionização $13,6\text{eV}$. O átomo de hélio possui dois prótons e dois elétrons. No estado fundamental os dois elétrons se encontram na camada K, com $n=1$, $l=0$, $m=0$; um dos elétrons tem $m_s=1/2$ e, o outro, $m_s=-1/2$. Esta configuração é tão estável que a energia de ionização é de $24,6\text{eV}$. A configuração se descreve como $1s^2$.

Exemplos (continuação):

O átomo de lítio tem 3 elétrons; dois elétrons ficam situados na camada K; além destes o terceiro elétron é situado na camada seguinte (L), e "enxerga" uma energia do núcleo enfraquecida pela presença de cargas negativas diminuindo a força atrativa do núcleo. A energia correspondente ao estado s ($l=0$) em uma camada é menor que a energia para o estado p ($l=1$). A configuração se descreve como $1s^2 2s$. A energia de ionização é de 5,39eV e sua atividade química é semelhante à de um "átomo de um elétron". O berílio tem 4 prótons/elétrons, dois se situam na camada K e dois na camada L, sempre no estado correspondente a $l=0$. A configuração é, portanto, $1s^2 2s^2$.

Exemplos (continuação):

Desde o boro (número atômico 5) até o neônio (número atômico 10), já que a subcamada 2s está completa, os elétrons adicionais vão sendo acrescentados na subcamada de menor energia acima da subcamada 2s, que é a subcamada 2p ($n=2$ e $l=1$). Observe que há 3 valores possíveis para m e 2 para m_s , perfazendo a possibilidade de acomodar 6 elétrons. Assim, as configurações vão de $1s^2 2s^2 2p^1$ (boro) até $1s^2 2s^2 2p^6$ (neônio).



Exemplos (continuação):

Desde o sódio (número atômico 11) até o argônio (número atômico 18), já que a segunda camada está completa, os elétrons adicionais vão sendo acrescentados na camada $n=3$. Como há 3 valores possíveis para l (0, 1 ou 2) haverá estados 3s, 3p e 3d. As configurações vão de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (sódio) até $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (argônio).

O décimo nono elétron do potássio (número atômico 19) e o vigésimo elétron do cálcio (número atômico 20) ocupam a subcamada 4s, em lugar da 3d, devido à energia mais baixa.