

O Modelo Mecânico-Quântico

- Louis de Broglie apresentou a idéia de que, se as ondas luminosas exibiam características de partícula, então talvez as partículas de matéria pudessem mostrar propriedades ondulatórias.
- Utilizando as equações de Einstein e de Planck, de Broglie deduziu uma equação para a massa efetiva de um fóton, a partir de seu comprimento de onda:

$$\left. \begin{array}{l} E = mc^2 \\ E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \end{array} \right\} \begin{array}{l} mc^2 = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow m = \frac{h}{\lambda c} \\ \text{Logo, para uma partícula se movimentando} \\ \text{com velocidade } v: \end{array}$$
$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

- O momento, mv , é uma propriedade de partícula, enquanto λ é uma propriedade ondulatória.
- de Broglie resumiu os conceitos de ondas e partículas, com efeitos notáveis se os objetos são pequenos.

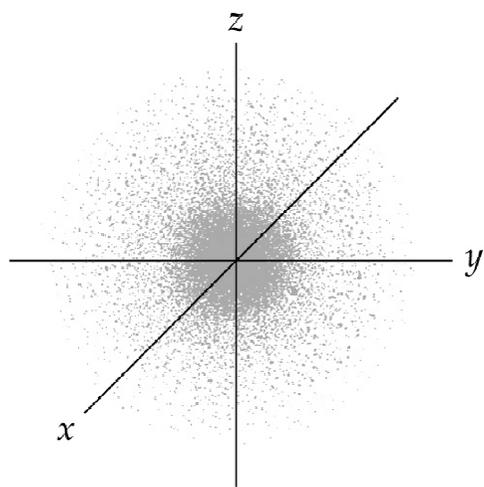
O Princípio da Incerteza de Heisenberg

- Na escala de massa de partículas atômicas, não é possível determinar *exatamente e simultaneamente* a posição, a direção do movimento e a velocidade.
- Para os elétrons: não podemos determinar seu momento e sua posição simultaneamente.
- Se Δx é a incerteza da posição e Δmv a incerteza do momento, então:

$$\Delta x \cdot \Delta mv \geq \frac{h}{4\pi}$$

A Equação de Onda de Schrödinger

- Baseado nos trabalhos de de Broglie, **Erwin Schrödinger** desenvolveu equações matemáticas elaboradas que combinavam as propriedades ondulatórias e a natureza corpuscular de um elétron, com restrições quânticas, em equações de probabilidade complexas. Essas equações foram chamadas *equações de onda*.
- As equações de Schrödinger permitem obter valores para regiões de alta **probabilidade eletrônica**, representando níveis de energia menos definidos, bem como regiões chamadas de **subníveis** (ou subcamadas).
- Cada subnível contém um ou mais **orbitais**, que são regiões no espaço para um máximo de dois elétrons, girando em sentidos opostos (**spins**).



© 2005 by Pearson Education

Níveis, Subníveis e Orbitais Atômicos

- As funções de onda são representadas pela letra grega Ψ . A probabilidade de se encontrar o elétron em uma região do espaço é dada por Ψ^2 .
- Ao se resolver a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, aparecem naturalmente três números quânticos:
 1. **Número quântico principal, n** , que está associado aos **níveis**.
 2. **Número quântico azimutal, ℓ** , que está associado aos **subníveis**.
 3. **Número quântico magnético, m_ℓ** , que está associado aos **orbitais**.

1. Níveis: são definidos pelo conjunto das funções de onda com um dado valor do número quântico principal. n define a energia do elétron e sua distância em relação ao núcleo.

Valores: 1, 2, 3, 4, ..., ∞ (inteiros)

Notação: K, L, M, N, ...

2. Subníveis: são definidos por cada combinação permitida de n e ℓ . Os subníveis de um dado nível apresentam o mesmo n , porém ℓ diferentes. ℓ determina a forma da nuvem eletrônica.

Valores: 0 a $n-1$

Notação: $\ell=0$ $\ell=1$ $\ell=2$ $\ell=3$ $\ell=4$
 s p d f g

3. Orbitais. são definidos por cada combinação permitida de n , ℓ , e m_ℓ . Em um subnível de um dado nível, os orbitais são as funções de onda com diferentes valores de m_ℓ . m_ℓ define a orientação espacial do orbital e o número de orbitais por subnível.

Valores: $+l$ a $-l$, passando por zero.

4. Spin. relaciona-se à quantidade de movimento angular do elétron (direção de giro).

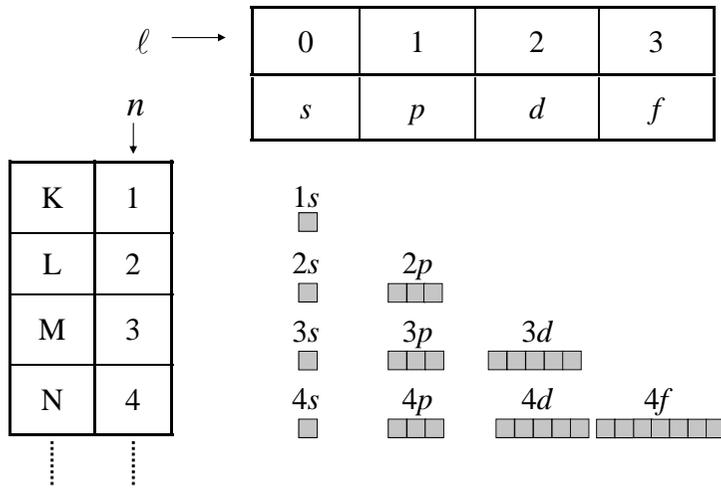
Valores: $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$.

O número quântico de spin não foi deduzido a partir da equação de Schrödinger, mas da observação dos espectros de linhas dos átomos.

A Descoberta do Spin Eletrônico

- O espectro de linhas de átomos polieletrônicos mostra cada linha como um par de linhas minimamente espaçado.
- Stern e Gerlach planejaram um experimento para determinar o porquê.
- Um feixe de átomos passou através de uma fenda e por um campo magnético e os átomos foram então detectados.
- Duas marcas foram encontradas: uma para os elétrons girando em um sentido e outra para os elétrons girando no sentido oposto.

© 2005 by Pearson Education

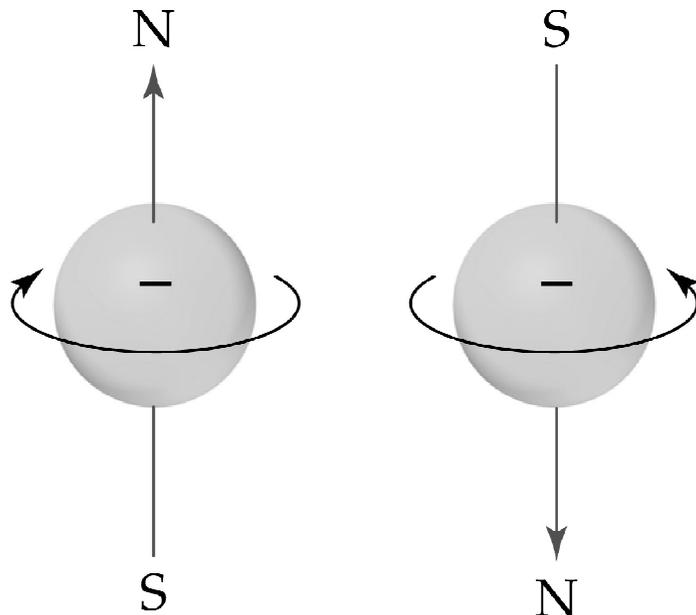


Orbitais e números quânticos

Relação entre os valores de n , l e m_l até $n = 4$

n	Valores possíveis de l	Designação do subnível	Valores possíveis de m_l	Número de orbitais no subnível	Número total de orbitais no nível
1	0	1 <i>s</i>	0	1	1
2	0	2 <i>s</i>	0	1	4
	1	2 <i>p</i>	1, 0, -1	3	
3	0	3 <i>s</i>	0	1	9
	1	3 <i>p</i>	1, 0, -1	3	
	2	3 <i>d</i>	2, 1, 0, -1, -2	5	
4	0	4 <i>s</i>	0	1	16
	1	4 <i>p</i>	1, 0, -1	3	
	2	4 <i>d</i>	2, 1, 0, -1, -2	5	
	3	4 <i>f</i>	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7	

© 2005 by Pearson Education



© 2005 by Pearson Education

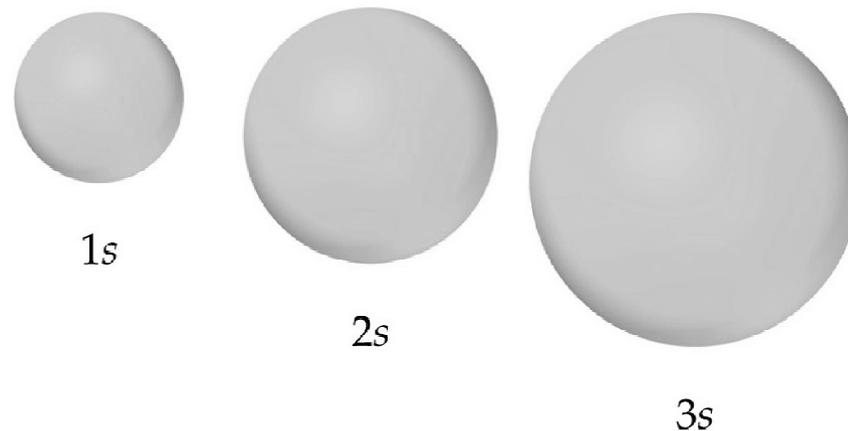
Representações dos orbitais

Orbitais s

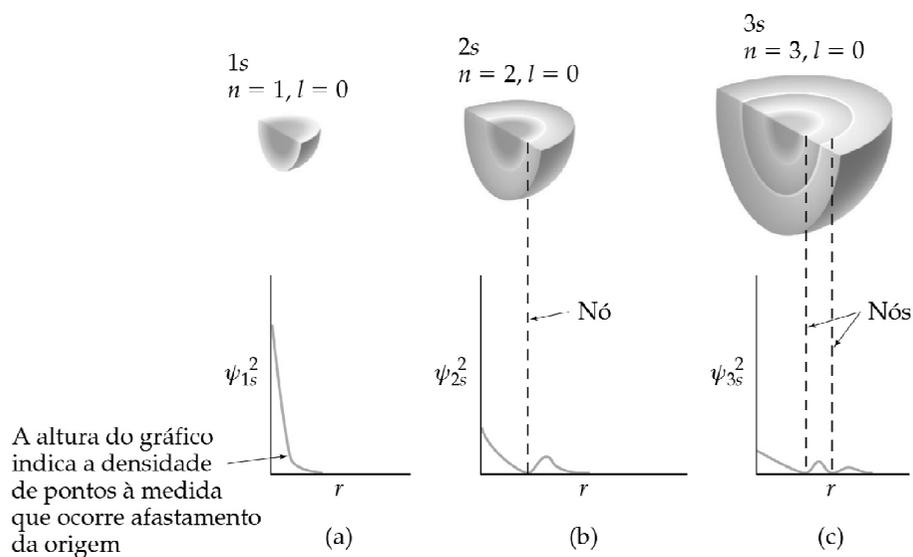
- Todos os orbitais s são esféricos.
- À medida que n aumenta, os orbitais s ficam maiores.
- À medida que n aumenta, aumenta o número de nós.
- Um nó é uma região no espaço onde a probabilidade de se encontrar um elétron é zero.
- Em um nó, $\Psi^2 = 0$
- Para um orbital s , o número de nós é $n-1$.

© 2005 by Pearson Education

Orbitais s



© 2005 by Pearson Education



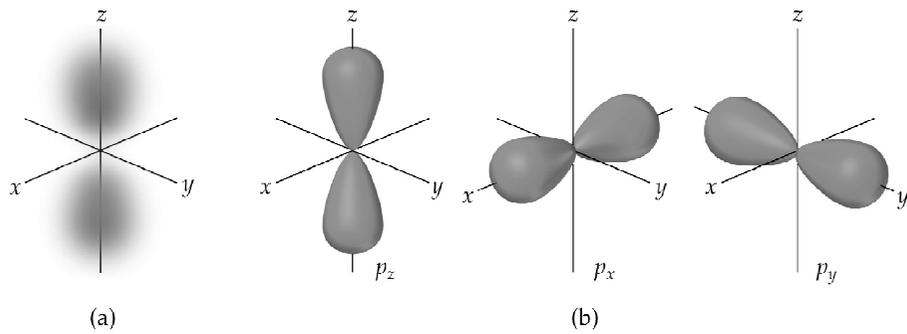
© 2005 by Pearson Education

Orbitais p

- Existem três orbitais p : p_x , p_y , e p_z .
- Os três orbitais p localizam-se ao longo dos eixos x , y e z de um sistema cartesiano.
- As letras correspondem aos valores permitidos de m_l , -1 , 0 , e $+1$.
- Os orbitais têm a forma de halteres.
- À medida que n aumenta, os orbitais p ficam maiores.
- Todos os orbitais p têm um nó no núcleo.

© 2005 by Pearson Education

Orbitais p

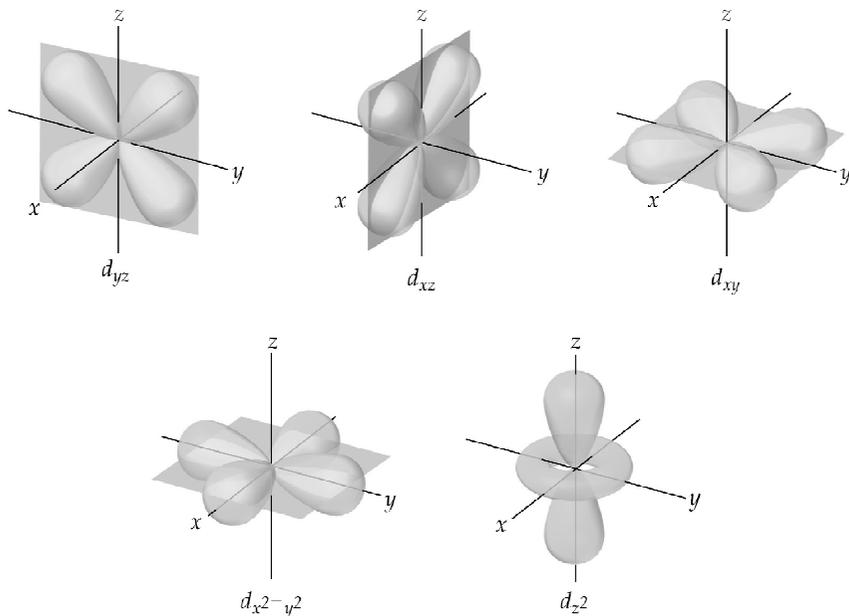


© 2005 by Pearson Education

Orbitais d e f

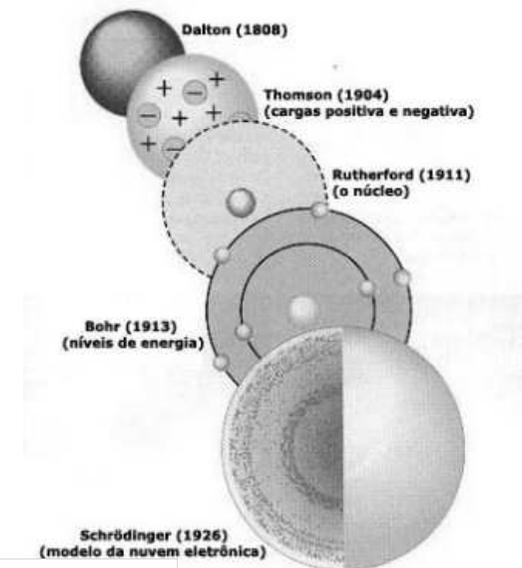
- Existem cinco orbitais d e sete orbitais f .
- Três dos orbitais d encontram-se em um plano bissecante aos eixos x , y e z .
- Dois dos orbitais d se encontram em um plano alinhado ao longo dos eixos x , y e z .
- Quatro dos orbitais d têm quatro lóbulos cada.
- Um orbital d tem dois lóbulos e um anel.

© 2005 by Pearson Education



© 2005 by Pearson Education

Evolução dos Modelos Atômicos



Configurações Eletrônicas

Princípio de Aufbau: Os elétrons preenchem os orbitais em um átomo seguindo uma ordem crescente de energia.

- Em átomos neutros e isolados, o subnível de mais baixa energia é aquele cuja soma ($n+l$) tem o valor menor.
- Quando dois subníveis apresentam o mesmo valor para a soma ($n+l$), aquele com menor valor de n é o de mais baixa energia.

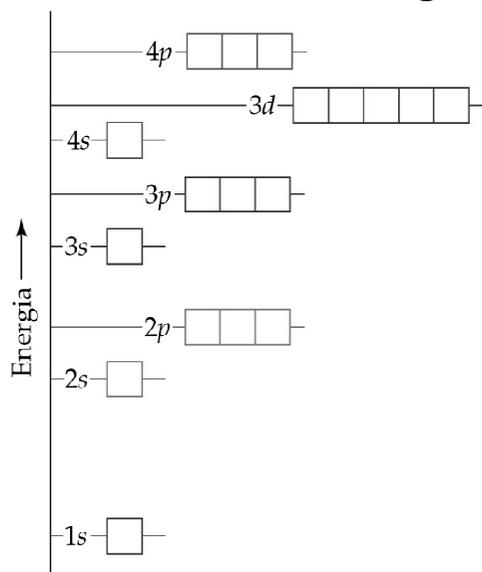
Na ausência de campos externos, todas as orientações dos orbitais em um dado subnível são equivalentes e suas energias são idênticas. Dizemos que os orbitais são **degenerados**.

Exercício:

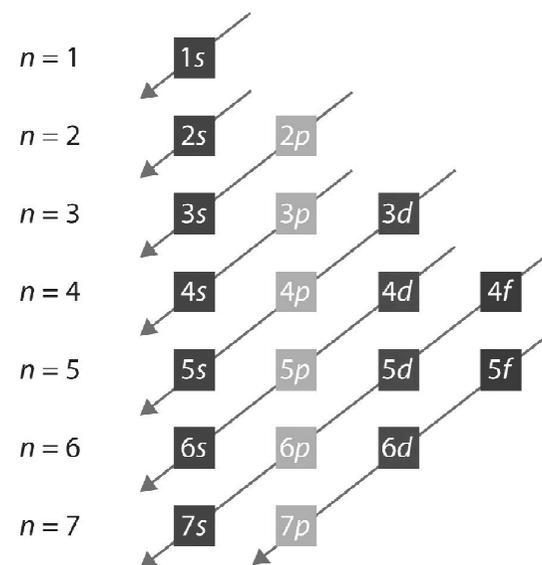
Em cada um dos pares de subníveis abaixo, selecione aquele de menor energia.

- a) 3d e 4s
- b) 2p e 3s
- c) 3d e 4p
- d) 6s e 5p
- e) 5s e 4d

Subníveis e suas energias

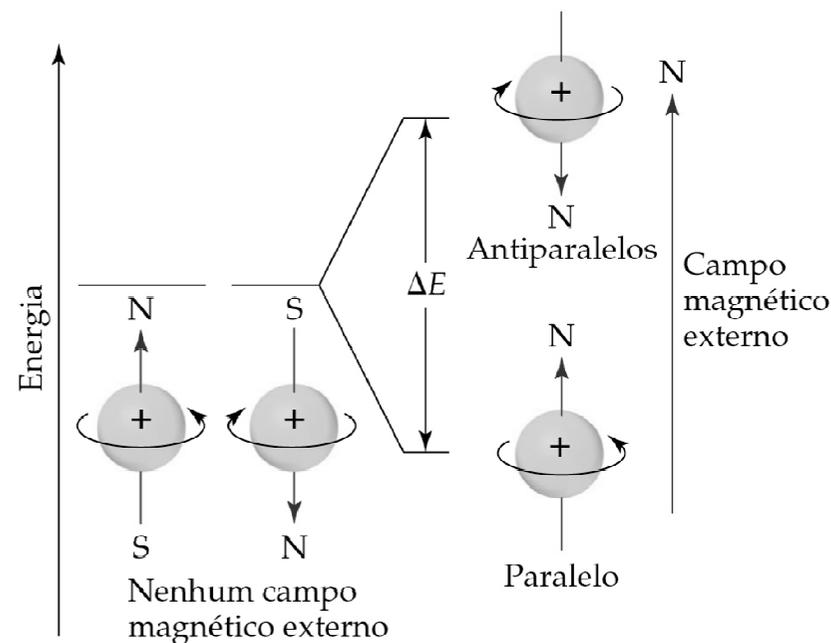


Subníveis e suas energias



Regras para o Preenchimento dos Orbitais

- O número de elétrons em um átomo neutro é igual ao seu número atômico.
- Os elétrons adicionados entram nos orbitais em ordem crescente de energia.
- **Princípio da exclusão de Pauli:** dois elétrons em um átomo não podem ter a mesma série de 4 números quânticos. Portanto, um orbital atômico pode acomodar um máximo de dois elétrons e estes devem ter spins opostos.
- **Regra de Hund:** Para orbitais degenerados, os elétrons preenchem cada orbital isoladamente antes de qualquer orbital receber um segundo elétron (emparelhamento)



© 2005 by Pearson Education

Configurações eletrônicas condensadas

- O neônio tem o subnível $2p$ completo: $1s^2 2s^2 2p^6$
- O sódio marca o início de um novo período: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- Logo, escrevemos a configuração eletrônica condensada para o sódio como



Configurações eletrônicas de Íons Positivos

- No processo de ionização (para formação de cátions), os elétrons com maior de valor de n são removidos primeiro.

© 2005 by Pearson Education



Casos Especiais de Configuração Eletrônica

- Nem sempre a configuração esperada para um átomo é a mesma que é observada. Os exemplos mais comuns são os do cromo e do cobre.



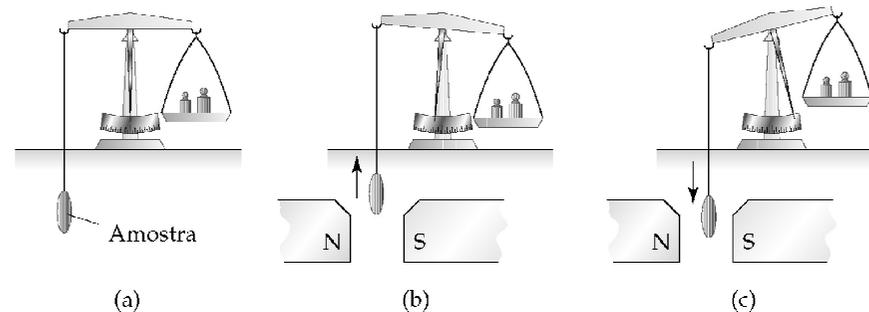
Paramagnetismo e Diamagnetismo

Substâncias Paramagnéticas

- Possuem átomos, íons e ou moléculas com elétrons desemparelhados.
- São atraídas por um campo magnético.

Substâncias Diamagnéticas

- Não apresentam elétrons desemparelhados.
- São fracamente repelidas por um campo magnético.



Exercício:

Forneça a configuração eletrônica e determine o número de elétrons desemparelhados para cada uma das seguintes espécies:

- a) ${}_{19}\text{K}$
b) ${}_{20}\text{Ca}$
c) ${}_{21}\text{Sc}$
d) ${}_{25}\text{Mn}$
e) ${}_{30}\text{Zn}$
f) ${}_{15}\text{P}$
g) ${}_{22}\text{Ti}$

- h) ${}_{16}\text{S}$
i) ${}_{23}\text{V}$
j) ${}_{21}\text{Sc}^{2+}$
k) ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$
l) ${}_{26}\text{Fe}^{5+}$
m) ${}_{25}\text{Mn}^{2+}$
n) ${}_{25}\text{Mn}^{5+}$
o) ${}_{30}\text{Zn}^{2+}$