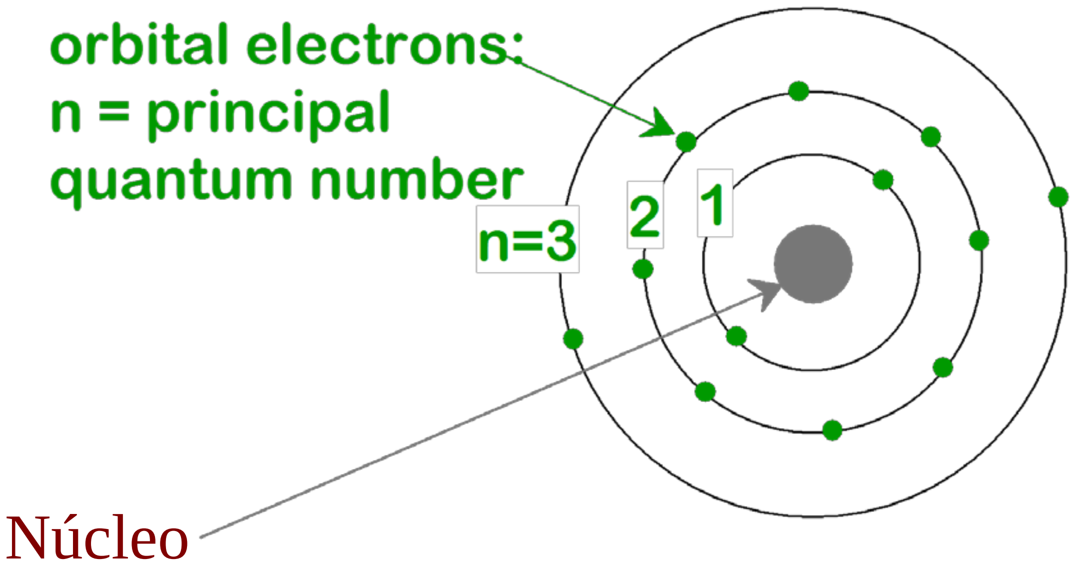
Química Geral 1 - 14

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

Laboratório de Ciências Químicas – LCQUI

Prof. Sergio Luis Cardoso

Elétrons nos Átomos



Modelo Atômico de Bohr:

✓ elétrons revoluem em torno do núcleo do átomo;

✓ a posição de qualquer elétron é bem definida em termos de sua orbital;

✓ um elétron pode se mover de um nível para outro, mas ele só deve se mover para um nível próximo se ceder ou adquirir energia suficiente para isso.

MECÂNICA ONDULATÓRIA

Teoria atualmente aceita que explica o comportamento dos elétrons nos átomos.

Se a luz pode se comportar como onda e partícula então, um apartícula também poderá se comportar como onda! (De Broglie – 1924).

$$E = mc^2 \text{ e } \quad E = h\nu = hc/\lambda$$

$$hc/\lambda = mc^2$$

$\lambda = h/mc$ para a raidação eletromagnética

$\lambda = h/mv$ para partículas como o elétron

onde v = velocidade da partícula

•Mecânica ondulatória = mecânica quântica – teoria matematicamente sofisticada melhor sucedida na explicação da estrutura e espectro dos átomos! **Leva em conta a dualidade onda-partícula da matéria.**

Ao invés de se deslocar ao longo de uma trajetória bem definida, uma partícula se "distribuí" no espaço como uma onda. A onda que substituí o conceito clássico de trajetória é a função de onda: ψ (psi)

•Fornece um conjunto de regras e imagens simples

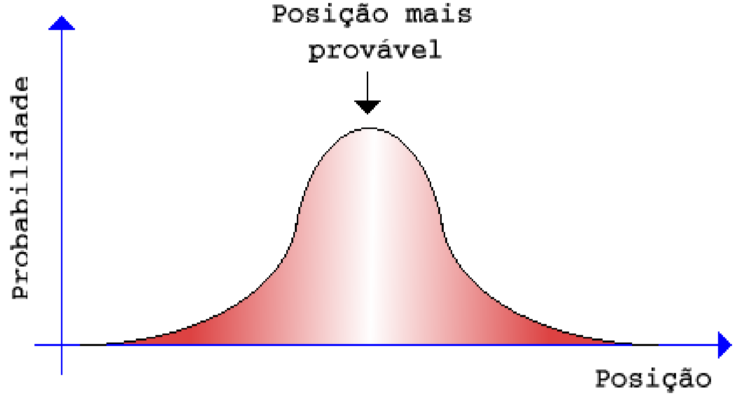
•1926 – Equação de Schrodinger (comportamento do elétron no átomo de hidrogênio – descreve a dependência espaço-tempo de sistemas quanto-mecânicos

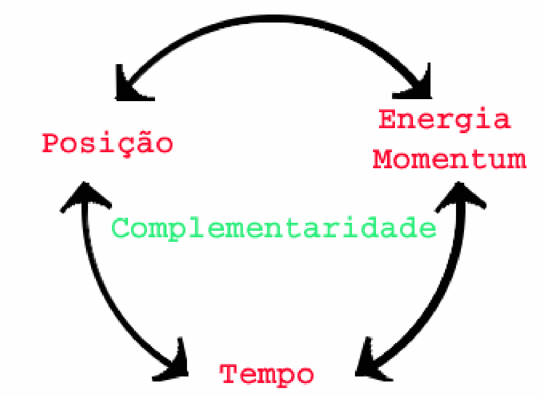
Princípio da Incerteza de Heisenberg

Werner Heisenberg – A descoberta das propriedades ondulatórias da matéria levantou algumas questões novas. Pela física clássica conseguimos calcular com grande exatidão a posição, a direção de movimento e velocidade de uma bola de boliche descendo a rampa do prédio do CCT.

Para um elétron que exibe propriedades ondulatórias temos a limitação de que uma onda estende-se no espaço e sua localização não é definida de maneira precisa. Não é possível determinarmos exatamente onde um elétron está localizado em um determinado tempo.

Princípio da Incerteza: estabelecido na mecânica quântica segundo o qual o produto das incertezas nas medidas do momentum e posição de uma partícula não pode ser inferior a um valor mínimo relacionado com a constante de Planck. Nesta formulação as partículas são descritas por uma função de onda:





O produto das incertezas medidas da posição (Δx) e do momentum (Δp) de uma partícula não pode ser inferior a:

$$\Delta x \Delta p > \frac{h}{2\pi} \quad \longleftrightarrow \quad \Delta E \Delta t > \frac{h}{2\pi}$$

Em nível subatômico (pequenas massas como o elétron) – É instrinsecamente impossível conhecer simutaneamente o momento exato de um elétron e a sua localização exata no espaço. (nunca imagine os elétrons se movendo em órbitas circulares precisamente definidas em torno do núcleo)

Erwin Schrodinger – 1926

Aplicou a matemática para investigar as ondas estacionárias no átomo de hidrogênio e abriu o campo de estudo chamado **mecânica ondulatória** ou **mecânica quântica.**

A matemática utilizada é bastante avançada. Ao resolver a equação chamada de equação de onda, Schrodinger obteve um conjunto de funções matemáticas chamadas funções de onda psi (ψ).

Estas funções (ψ) descrevem as formas e as energias das ondas eletrônicas.

Cada uma destas possíveis ondas é chamada de orbital.

Cada orbital em um átomo possuí uma energia característica e é visto como uma descrição da região em torno do núcleo onde se espera poder encontrar o elétron.

É de se esperar que, se os elétrons forem limitados em seus movimentos pelo fato de se acharem localizados dentro do átomo:

1 – o movimento do elétron poderá ser representado por uma onda estacionária de matéria;

2 – o movimento do elétron será quantizado e sua energia poderá ter somente valores discretos (consequência direta da limitação ou imposição de condições às ondas)

“A toda partícula de momento p está associado um comprimento de onda λ, ou seja, $\lambda = h/p$” - De Broglie

Com base em sua hipótese De Broglie conseguiu deduzir a condição de quantização do movimento angular proposta por Bohr, aplicando condições de contorno adequadas às “ondas de matéria” do átomo de hidrogênio

Bohr – o elétron do hidrogênio só poderia existir em certas órbitas que confeririam estabilidade ao átomo e que seriam caracterizadas por um certo número quântico.

De Broglie – as órbitas estáveis do átomo de Bohr corresponderiam a ondas estacionárias onde o perímetro da órbita era um múltiplo inteiro do comprimento de onda do elétron

$$2\pi r = n\lambda \quad \text{com} \quad n = 1, 2, 3, \cdots \qquad \lambda = h/p$$

$$2\pi r = n\lambda = n\frac{h}{p} \quad \Rightarrow \quad rp = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar = L \quad \text{ou} \quad L = n\hbar$$

Momento angular quantizado

A existência de ondas de matéria sugeria a possibilidade de se construir uma equação de onda que explicasse naturalmente o comportamento dos elétrons, átomos e moléculas!

Equação de onda clássica - tridimensional

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi\nu^2}{v^2}\psi = 0$$

onde ψ é a função de onda, ν é a freqüência da onda e v é a velocidade de propagação.

Da equação de De Broglie: $\lambda = \frac{h}{mv}$

$$\lambda\nu = v \quad \Rightarrow \quad \frac{v}{\nu} = \frac{h}{mv} \quad \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi m^2 v^2}{h^2}\psi = 0$$

A energia cinética é dada por: $E_c = \frac{1}{2}mv^2$

Clássica!

$$E_c\psi = -\frac{1}{2m}\left(\hbar^2\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \hbar^2\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \hbar^2\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}\right)$$

$$E_c = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)$$

$$\text{Kinetic Energy} + \text{Potential Energy} = E$$

Classical

Conservation of Energy

Newton's Laws

$$\frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = E$$

Harmonic oscillator example.

$$F = ma = -kx$$

Quantum

Conservation of Energy

Schrodinger Equation

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

The energy becomes the Hamiltonian operator

$$H\Psi = E\Psi$$

Wavefunction

Energy "eigenvalue" for the system.

In making the transition to a wave equation, physical variables take the form of "operators".

$$p \rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \qquad x \rightarrow x$$

$$H \rightarrow \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

The form of the Hamiltonian operator for a quantum harmonic oscillator.

Significado da função de onda

Ψ não possuí significado físico mas:

$$|\psi(x,y,z)|^2 = \psi^*(x,y,z)\psi(x,y,z)$$

onde ψ^* é o conjugado imaginário de ψ

Representa a probabilidade de encontrar a partícula próxima ao ponto especificado pelas coordenadas (x,y,z). Então a probabilidade de se encontrar a partícula em um volume V do espaço será:

$$\int_{\text{Volume}} \psi^* \psi \, dxdydz$$

Se V é infinito – certamente contém a partícula então:

$$\int_{\infty} \psi^* \psi \, dxdydz = 1$$

Normalização da função de onda

Max Born – 1926 – sugeriu uma unificação pictótica dos conceitos ondulatório de partícula introduzindo o conceito de:

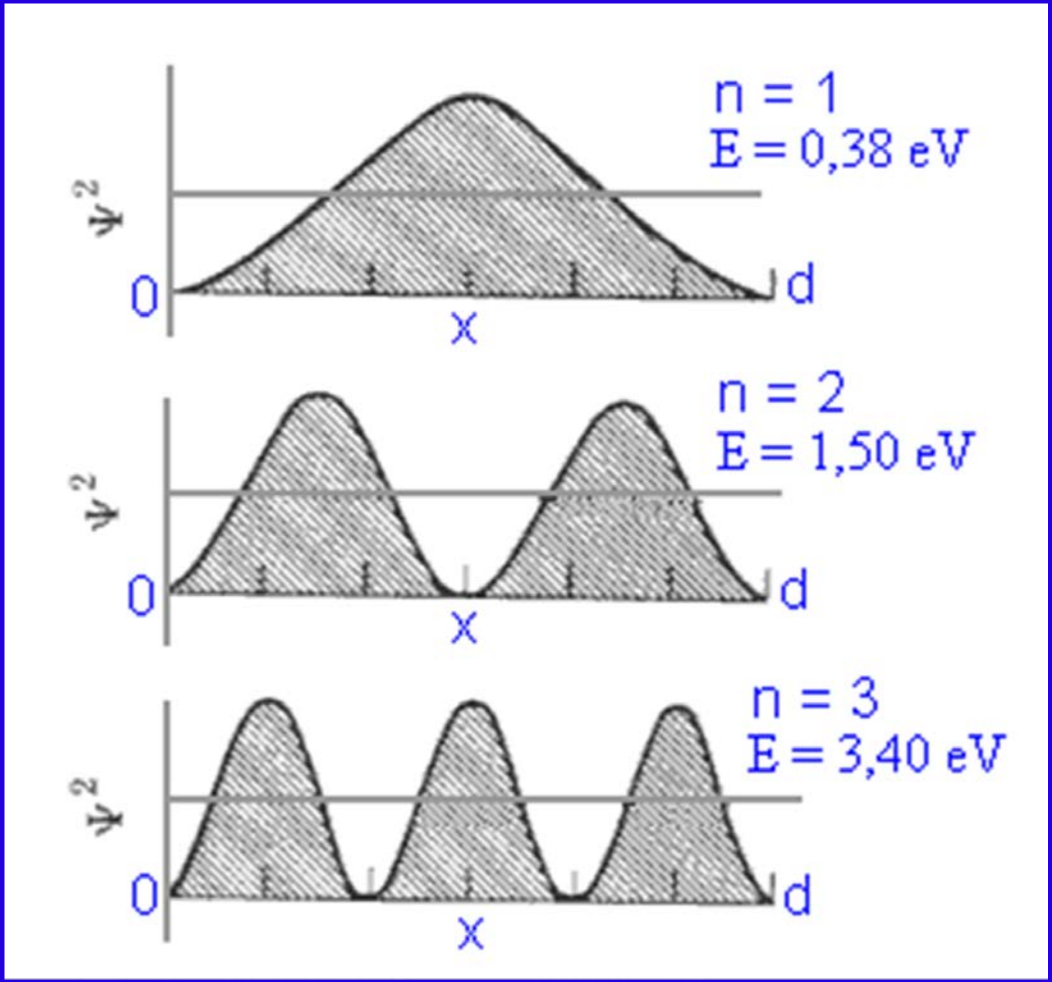
Amplitude de onda de matéria

A onda de matéria pode ser descrita analogamente ao caso de uma onda mecânica em cordas:

$$\Psi(x,t) = \Psi_0 \operatorname{sen} \frac{1}{\hbar}(px - Et)$$

Onde Ψ_0 = amplitude da onde de matéria

Max Born foi o primeiro a sugerir que o valor da grandeza Ψ^2 em um ponto qualquer exprimiria a probabilidade da partícula estar próxima desse ponto. Mais exatamente, considerando-se um elemento de volume dV que contenha esse ponto, a probabilidade da partícula ser ai encontrada, num dado instante, é dada por $\Psi^2 dV$. Esta interpretação de Ψ fornece uma conexão estatística entre a partícula e onda a ela associada; diz-nos onde a partícula provavelmente estará e não onde de fato está.



Ψ fornece uma conexão estatística entre a partícula e a onda a ela associada - indica onde a partícula provavelmente estará e não onde de fato está!

Born sugeriu que o valor de Ψ^2 em um ponto qualquer exprimiria a probabilidade da partícula estar próxima deste ponto. Considerando-se um elemento de volume dV que contenha este ponto, a probabilidade da partícula ser aí encontrada num dado instante será dada por Ψ^2dv

Como Surgem os Números Quânticos?

A aplicação da Equação de Schrodinger aos elétrons dos sistemas atômicos elementares fornecerá uma serie de soluções e estas soluções matemáticas serão interpretadas e analisadas de acordo com as observações experimentais.

Postulado I

Para cada partícula de massa *m* existe uma função de onda ψ(x).

OU SEJA: Cada elétron dentro de um sistema atômico terá uma função de onda característica e exclusiva! Os números quânticos são representações destas características exclusivas.

$$Y_\ell^{m_\ell}(\theta,\phi) = (-)^{m_\ell}\sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}\frac{(\ell-m_\ell)!}{(\ell+m_\ell)!}}\, e^{im_\ell\phi} P_\ell^{m_\ell}(\cos\theta)$$

A função P_l^{ml} pode ser computada a partir dos polinômios de Legendre

$$P_\ell = P_\ell^0 = \frac{1}{2^\ell \ell!}\frac{d^\ell}{d\mu^\ell}\left(\mu^2-1\right)^\ell$$

$$P_\ell^{m_\ell} = \operatorname{sen}^{m_\ell}\theta \frac{d^{m_\ell}}{d\mu^{m_\ell}} P_\ell$$

l	m_l	Função Y_l^{ml}
0	0	$Y_0^0 = (1/4\pi)^{1/2}$
1	0	$Y_1^0 = (2/4\pi)^{1/2} \cos\theta$
2	0	$Y_2^0 = (5/4\pi)^{1/2}\, 3\cos^2\theta - 1$
1	1	$Y_1^1 = (3/8\pi)^{1/2} e^{i\phi} \operatorname{sen}\theta$
1	2	$Y_1^2 = (15/8\pi)^{1/2} e^{i\phi} \operatorname{sen}\theta\cos\theta$
2	2	$Y_2^2 = (15/32\pi)^{1/2} e^{2i\phi} \operatorname{sen}^2\theta$
….	……	……..

As funções $\mathbf{Y_l^{ml}}$ são denominadas por harmonicos esféricos

$$n = 1, 2, 3, \cdots \qquad \ell = 0, 1, 2, 3, \cdots, n-1$$

$$m_\ell = -\ell, -(\ell-1), \cdots, -1, 0, 1, \cdots, \ell-1, \ell$$

Os seguintes pontos podem ser destacados a respeito da função de onda:

1 – Cada função de onda ψ é associada a um valor permitido de emergia E_n, para o elétron.

2 – A energia do elétron é quantizada (só pode assumir determinados valores (não é uma função contínua)

3 – o quadrado da função de onde (ψ^2) está relacionado com a probabilidade de se encontrar o elétron dentro de uma determinada região do espaço (densidade eletrônica em uma determinada região)

4 – A teoria de Schrodinger define precisamente a energia do elétron. Pelo princípio da incerteza somente podemos descrevera probabilidade de o elétron estar em algum ponto no espaço quando estiver em um determinado estado de energia. A região do espaço que contém mais de 95% de probabilidade de se encontrar um elétron de determinada energia é chamada de **ORBITAL**

5 – Ao resolvermos a equação de Schrodinger para um elétron no espaço tridimensional, obtemos como parte da solução funções com determinadas soluções denominadas de **NÚMEROS QUÂNTICOS**