

# Modelo atômico quântico

Conteúdo

Dualidade onda-partícula

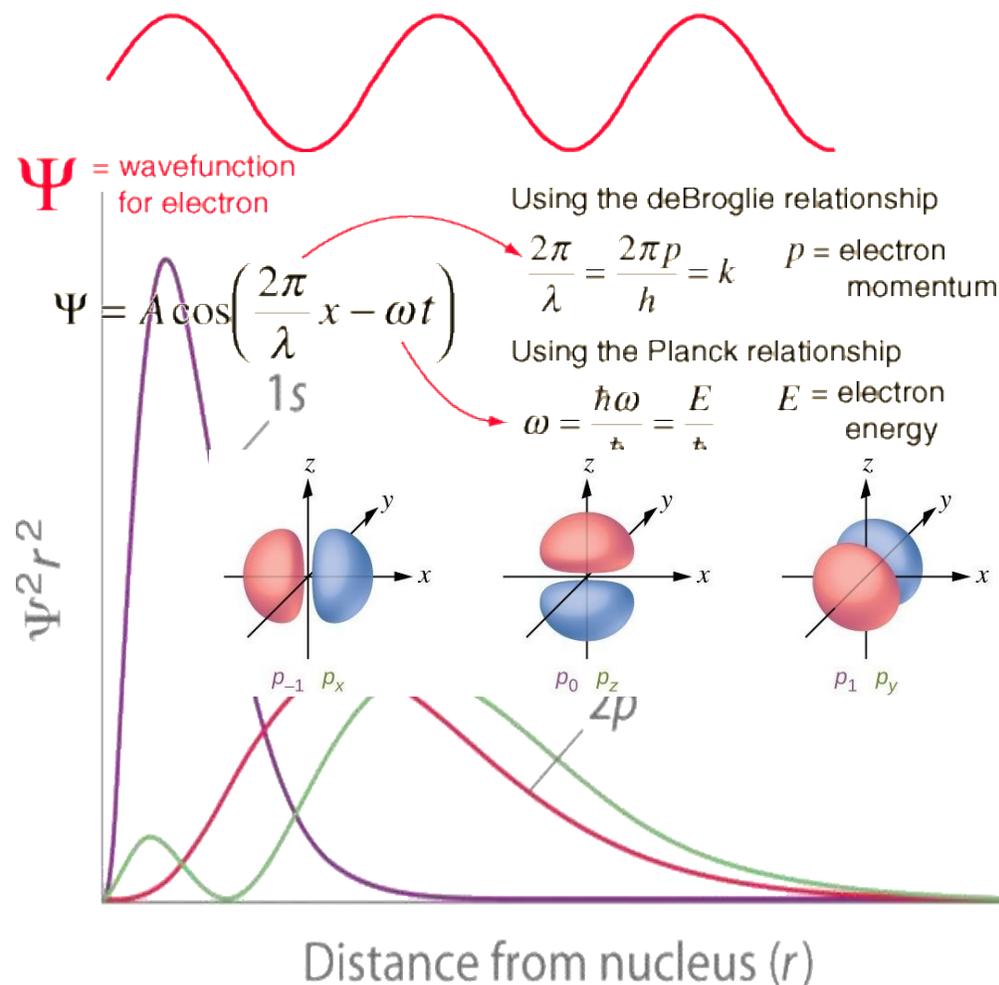
Princípio da incerteza de Heisenberg

Modelo atômico quântico

Interpretação da função de onda

Regras de Pauli e Hund

Configuração eletrônica



# O Modelo de Bohr

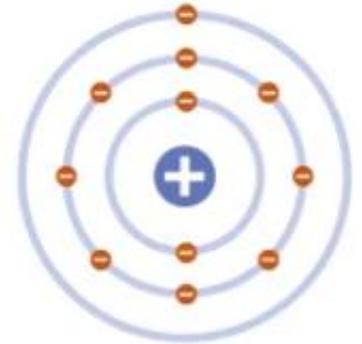
## Pontos positivos:

- a) Elétrons existem em certos níveis discretos de energia, descritos por números quânticos;
- b) Alguns espectros de linhas podiam ser explicados por transições eletrônicas;

## Limitações:

- a) A maioria dos espectros de linhas não era explicada;
- b) Simplesmente assumiu que a atração eletrostática não resultaria no colapso do elétron no núcleo.

### PLANETARY MODEL



### NIELS BOHR



1913

Bohr modified Rutherford's model of the atom by stating that electrons moved around the nucleus in orbits of fixed sizes and energies. Electron energy in this model was quantised; electrons could not occupy values of energy between the fixed energy levels.

+ PROPOSED STABLE ELECTRON ORBITS; EXPLAINED THE EMISSION SPECTRA OF SOME ELEMENTS

- MOVING ELECTRONS SHOULD EMIT ENERGY AND COLLAPSE INTO THE NUCLEUS; MODEL DID NOT WORK WELL FOR HEAVIER ATOMS

Como o comportamento atômico é tão diferente da experiência ordinária, é muito difícil adquirir familiaridade com o mesmo, ele parece peculiar e misterioso para todos – tanto para o novato quanto para o físico experiente. Mesmo os especialistas não a entendem do modo como gostariam de entendê-lo, e é perfeitamente razoável que isso aconteça porque toda a experiência ou a intuição humana direta se aplica a objetos em grande escala.

(FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. The Feynman lectures on physics: quantum mechanics. Reading, MA: Addison-Wesley, 1964. Nobel de Física 1965)

## Difração

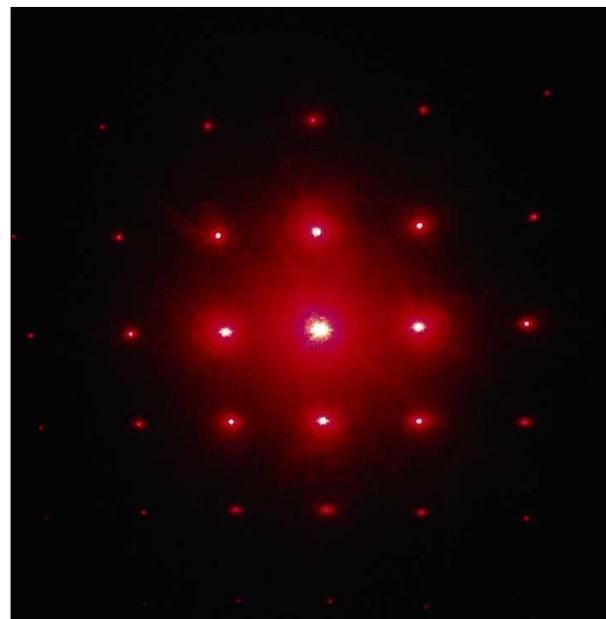
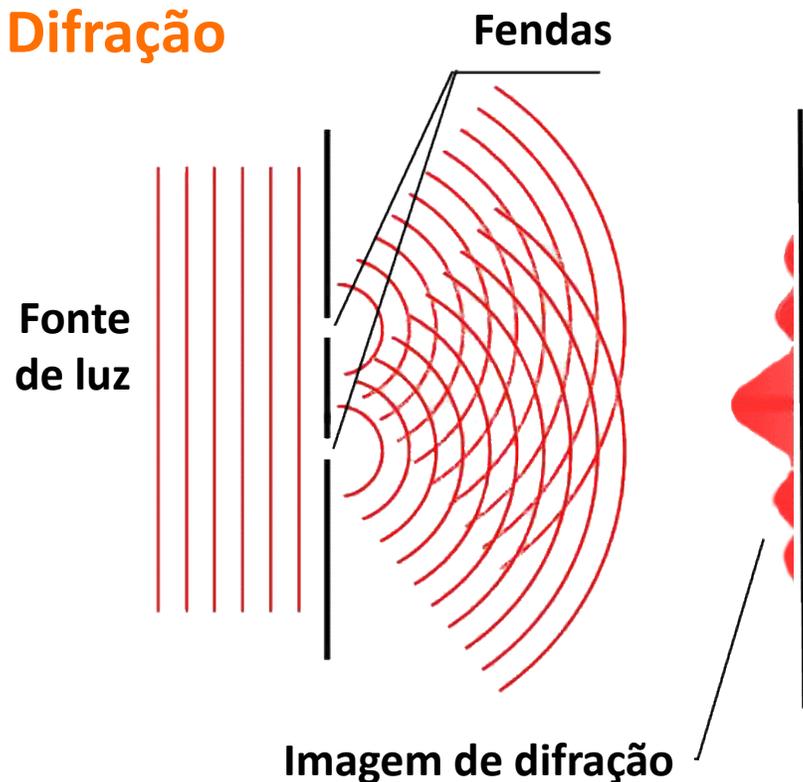


Figura de difração da luz vermelha monocromática

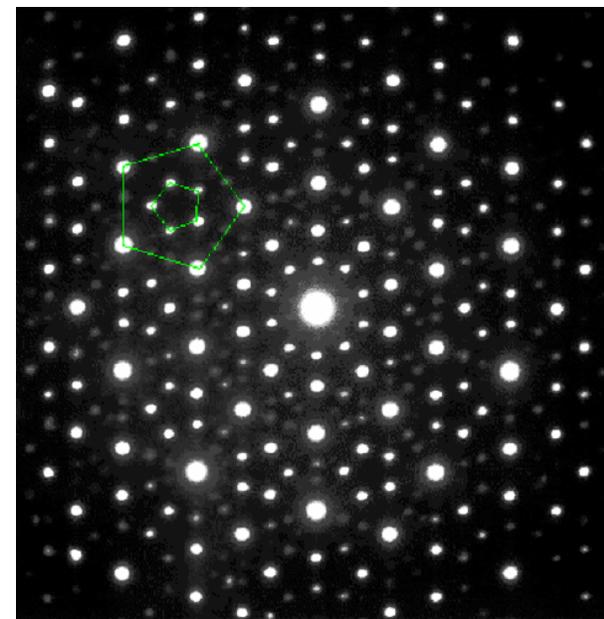


Figura de difração de elétrons

Observa-se que a matéria apresenta características tanto ondulatórias como corpusculares.



**Louis de Broglie** (1892-1987)

Físico francês

Nobel de Física 1929

Em 1923, de Broglie postulou que a matéria tem propriedades semelhantes as ondas, com o comprimento de onda ( $\lambda$ ) relacionado ao momento ( $p$ ) da mesma maneira que a luz.

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

ou seja, o comprimento de onda depende do momento, não do tamanho físico da partícula.

Em 1924, Einstein escreveu:

“Agora, há duas teorias da luz, ambas indispensáveis e sem nenhuma conexão lógica”.

Calcule o comprimento de onda de um elétron viajando à  $2,65 \times 10^6 \text{ m/s}$ ?

$$v = 2,65 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$$

$$m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$h = 6,6262 \times 10^{-34} \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-2}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6,6262 \times 10^{-34}}{9,11 \times 10^{-31} \times 2,65 \times 10^6}$$

$$= 2,74 \times 10^{-10} \text{ m} = 2,74 \text{ \AA}$$

Raio atômico calculado: **0,3 – 3,0**

Calcule o comprimento de onda de uma bola de futebol (450 g) viajando à 129 km/h (retirado do Guinness Book)?

$$v = 129 \text{ km.h}^{-1} = 35,83 \text{ m.s}^{-1}$$

$$m_{bola} = 450 \text{ g} = 0,45 \text{ kg}$$

$$h = 6,6262 \times 10^{-34} \text{ kgm}^2\text{s}^{-2}$$

$$\frac{h}{mv} = \frac{6,6262 \times 10^{-34} \times 100}{0,45 \times 35,83}$$

$$= 4,11 \times 10^{-33} \text{ cm}$$

Raio bola futebol:  $\approx$  **11 cm**

# Princípio da incerteza de Heisenberg



**Werner Karl Heisenberg** (1901-1976)

Físico teórico alemão

Nobel de Física 1932

- Na **Física Clássica**, está implícita a ideia de que qualquer grandeza de movimento de uma partícula pode ser medida e descrita de modo exato. Por exemplo, podemos medir simultaneamente a posição e a velocidade de uma partícula sem perturbar o seu movimento.
- De acordo com a **Física Quântica**, o ato de medir perturba a partícula e modifica o seu movimento.

- O princípio da incerteza estabelece um limite na precisão para variáveis complementares (tais como **posição** e **momento linear**) de uma dada partícula física.

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

$$h = 6,6262 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

# Princípio da Incerteza

A teoria quântica é a mais eficaz e precisa interpretação do mundo físico. Contudo, muitos dos seus conceitos e resultados parecem desafiar o senso comum, dando-lhe um ar de mistério e exoterismo só tolerados perante o seu enorme sucesso. A base fundamental da teoria é o Princípio da Incerteza – se for violado por uma experiência real ou conceitual, a teoria quântica cai sem apelo.

(Lage, E.(2020), O Princípio da Incerteza, Rev. Ciência Elem., V8(01):004 (2020); [doi.org/10.24927/rce2020.004](https://doi.org/10.24927/rce2020.004))

# Consequências da dualidade onda-partícula

- 1) De Broglie e Heisenberg permitiram o desenvolvimento de uma teoria atômica mais amplamente aplicável;
- 2) Nesta nova abordagem, as tentativas de determinar a localização instantânea e o momento do elétron foram abandonadas;
- 3) A natureza ondulatória do elétron leva à necessidade de um modelo que descreva suas energias não em termos de posição exata, mas sim em termos de probabilidades.



**Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger** (1887-1961)

Físico teórico austríaco

Nobel de Física em 1933

Schrödinger propôs uma **equação de onda (independente do tempo)**, que contém os termos **onda** e **partícula**.

$$E\psi = \mathcal{H}\psi$$

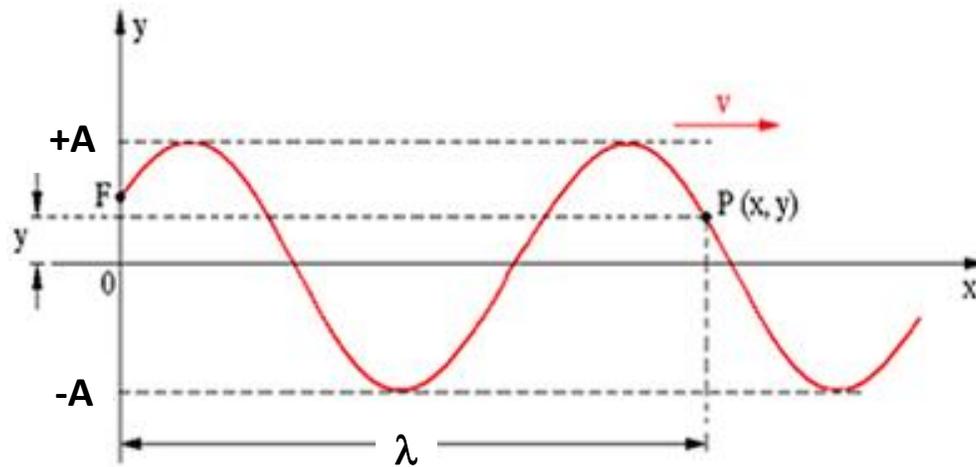
onde,  $E$  = energia total do sistema,  $\psi$  (psi) = função de onda e  $\mathcal{H}$  = operador hamiltoniano.

Equação de onda  
em uma dimensão  
(independente do tempo)

$$\Rightarrow E\psi(x) = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2}(x) + V(x)\psi(x)$$

Termo energia mecânica total      Termo energia cinética      Termo energia potencial

# A função de onda, $\psi(\text{psi})$



$$y = A \cos 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right) + \theta_0 = \psi(x)$$

A mesma equação pode ser escrita

$$\psi(x) = e^{-i2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right)}$$

- Uma possível **função de onda,  $\psi$** , para a equação de Schrödinger é da forma:

$$\psi(x) = e^{ikx} = A \cos(kx) + B \sin(kx) \quad \text{onde, } i \text{ é um número complexo imaginário.}$$

- Esta função é, portanto, uma função de onda complexa, que não tem significado físico.



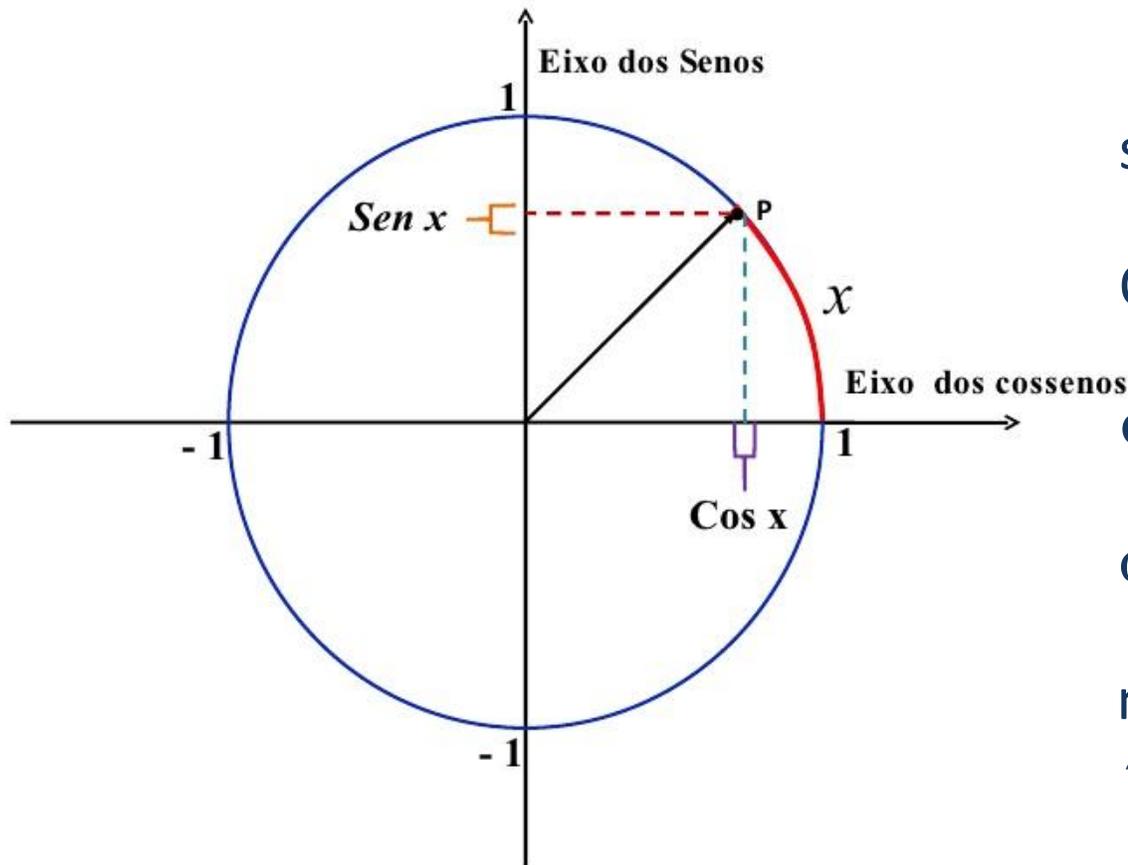
**Max Born** (1882-1970)

Físico e matemático alemão

Nobel de Física 1954

- Born resolveu este problema usando o módulo da função de onda ao quadrado  $|\psi|^2$ , que produz uma grandeza não complexa com significado físico.
- $|\psi|^2$  é a probabilidade de que se encontre uma partícula em uma posição entre  $x$  e  $x + dx$ .

# A função de onda



$$\text{sen } \alpha = 0$$

Quem é  $\alpha$ ?

$$\alpha = \pi, 2\pi, 3\pi, \dots$$

$$\alpha = n\pi$$

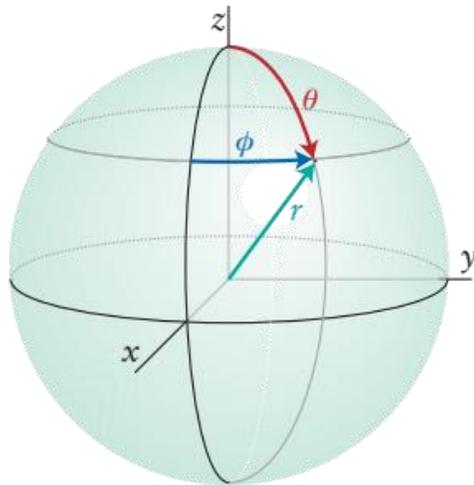
$n = 1, 2, 3, 4, \dots$  números inteiros



(número quântico)

# A equação de onda para o átomo de hidrogênio

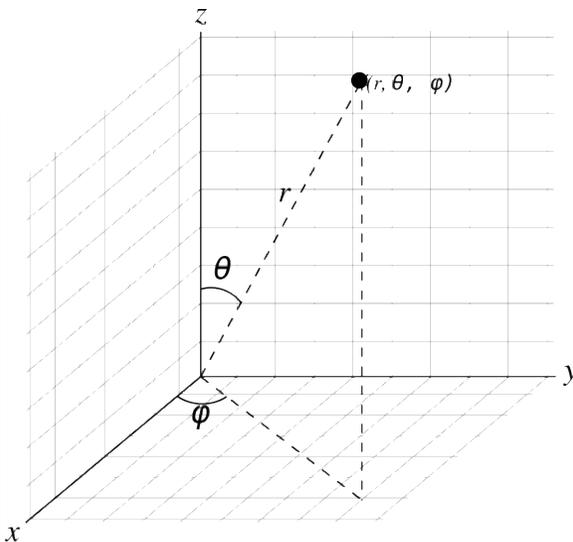
Para encontrar a função de onda,  $\psi$ , que satisfaz a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, é conveniente substituir as coordenadas cartesianas  $x$ ,  $y$  e  $z$  por coordenadas esféricas  $r$ ,  $\theta$  (teta) e  $\phi$  (fi).



**FIGURE 1D.2** The spherical polar coordinates:  $r$  is the radius, which gives the distance from the center,  $\theta$  is the colatitude, which gives the angle from the  $z$ -axis, and  $\phi$ , the “longitude,” is the azimuth, which gives the angle from the  $x$ -axis.

- $r$  é a distância a partir do núcleo
- $\theta$  (theta) é o ângulo a partir do eixo  $z$  positivo (o “pólo norte”), que pode ser comparado à latitude geográfica
- $\phi$  (phi) é o ângulo ao redor de  $z$ , equivalente à longitude geográfica.

# A equação de onda para o átomo de hidrogênio



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

$$y = r \sin\theta \sin\varphi$$

$$z = r \cos\theta$$

Polinômios de Laguerre

Polinômios de Legendre

$$\psi(x, y, z) \Rightarrow \psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

	Função de onda radial		Função de onda angular
<b>Número quântico</b>	$n = \text{principal}$	$l = \text{secundário}$	$m_l = \text{magnético}$
<b>Valores</b>	1, 2, 3, 4, 5 ... K, L, M, N, O ...	0, 1, 2, 3....(n-1) <i>s, p, d, f....</i>	(2l + 1) possibilidades -l...-2, -1, 0, +1, +2...+l
<b>Descrição analítica</b>	Distância média do elétrons ao núcleo	Forma do orbital	Orientação orbital

# Funções de onda radial

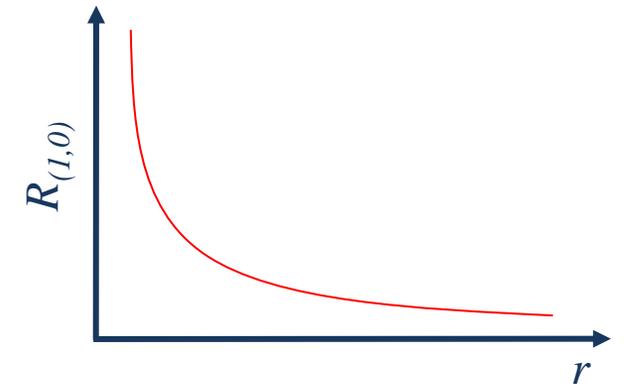
$n$	$l$	Função de onda Radial, $R_{(n,l)}(r)$	Orbital
1	0	$2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$	1s
2	0	$\left(\frac{1}{2\sqrt{2}}\right) \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$	2s
2	1	$\left(\frac{1}{2\sqrt{6}}\right) \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} r e^{-Zr/2a_0}$	2p
3	0	$\left(\frac{2}{3\sqrt{3}}\right) \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2r^2}{27a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$	3s
3	1	$\left(\frac{8}{27\sqrt{6}}\right) \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} - \frac{Z^2r^2}{6a_0}\right) e^{-Zr/3a_0}$	3p
3	2	$\left(\frac{4}{81\sqrt{30}}\right) \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0}$	3d

**1s** ( $n = 1, l = 0$ )

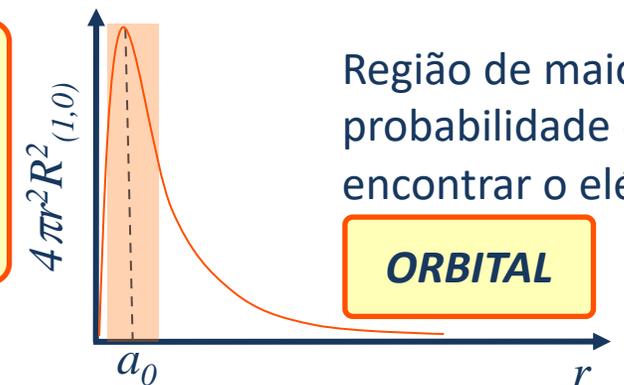
$$R_{(1,0)} = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

Substituindo,  $Z = 1$  e  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$  (raio de Bohr)

$$R_{(1,0)} = A e^{-Zr/a_0}, A = \text{constante}$$



Fazendo  $R^2$  e aplicando elemento de volume



Região de maior probabilidade de encontrar o elétrons

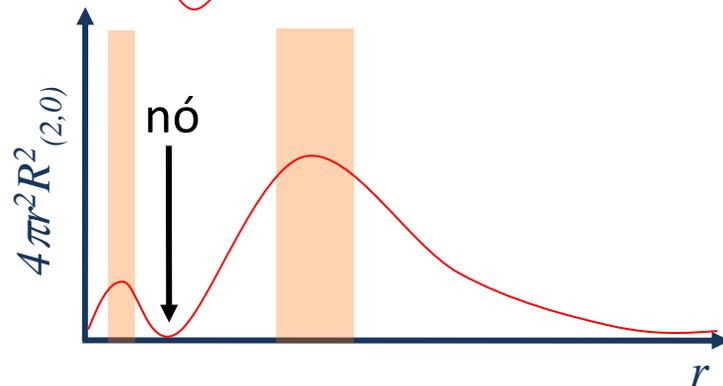
**ORBITAL**

# Funções de onda radiais

**2s** ( $n = 2, l = 0$ )

$$R_{(2,0)} = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}}\right) \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$$

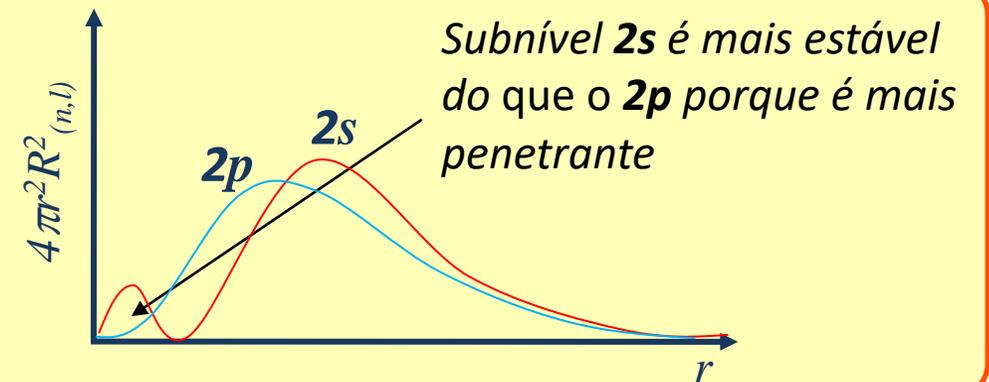
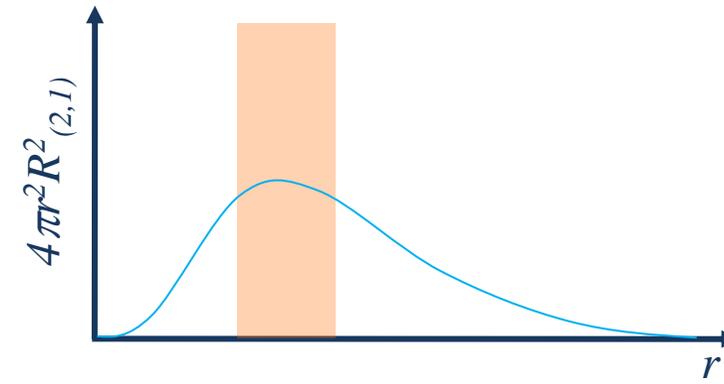
$$R_{(2,0)} = A(1 - Br)e^{-Zr/2a_0}, A \text{ e } B = \text{constante}$$



**2p** ( $n = 2, l = 1$ )

$$R_{(2,1)} = \left(\frac{1}{2\sqrt{6}}\right) \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} r e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{(2,1)} = A e^{-Zr/2a_0}, A = \text{constante}$$



- A distribuição das densidades eletrônicas são representados pelas **superfícies limites** e correspondem à probabilidade de 90% de se encontrar o elétron dentro de cada esfera.
- Para os orbitais  $1s$ ,  $2s$  e  $3s$ , temos

nós

$1s$

$2s$

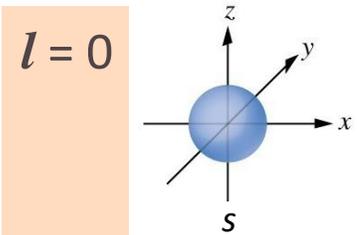
$3s$

- O número de nós radiais é dado pela expressão:

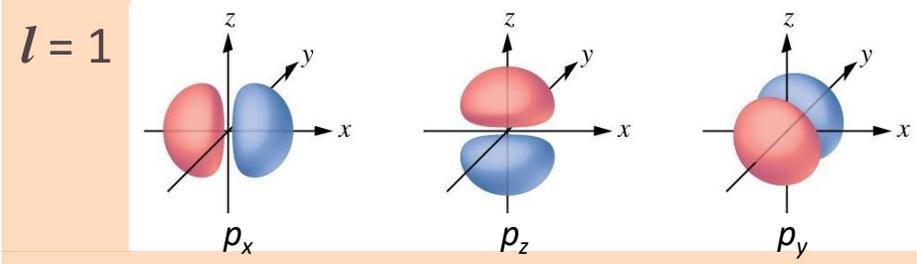
$$n - l - 1$$

# Funções de onda angular

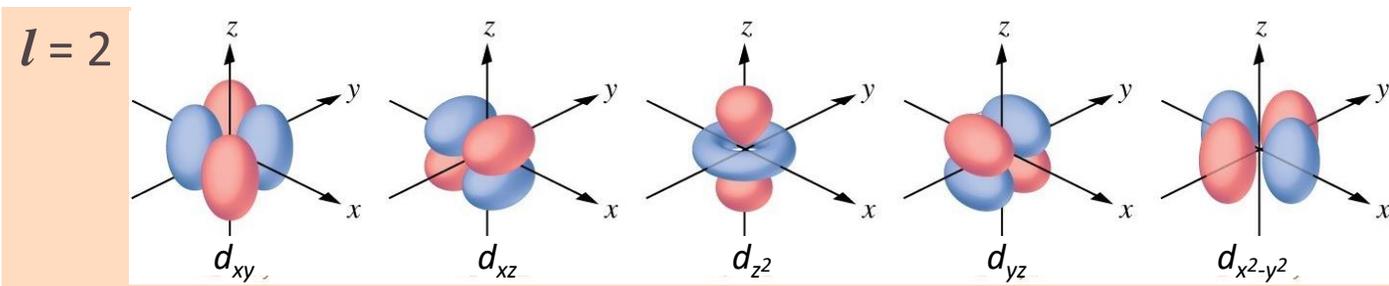
$l$	$m_l$	Função de onda angular, $Y(\theta, \varphi)$
0	0	$l$ $m_l$ Função de onda angular, $Y(\theta, \varphi)$
		0 0 $\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
		1 0 $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
		1 $\pm 1$ $\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
		2 0 $\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$
		2 $\pm 1$ $\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
2 $\pm 2$ $\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$		
1	0	$l$ $m_l$ Função de onda angular, $Y(\theta, \varphi)$
		0 0 $\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
		1 0 $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
		1 $\pm 1$ $\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
		2 0 $\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$
		2 $\pm 1$ $\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
2 $\pm 2$ $\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$		
	$\pm 1$	$l$ $m_l$ Função de onda angular, $Y(\theta, \varphi)$
		0 0 $\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
		1 0 $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
		1 $\pm 1$ $\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
		2 0 $\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$
		2 $\pm 1$ $\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
2 $\pm 2$ $\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$		
2	0	$l$ $m_l$ Função de onda angular, $Y(\theta, \varphi)$
		0 0 $\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
		1 0 $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
		1 $\pm 1$ $\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
		2 0 $\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$
		2 $\pm 1$ $\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
2 $\pm 2$ $\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$		
	$\pm 1$	$l$ $m_l$ Função de onda angular, $Y(\theta, \varphi)$
		0 0 $\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
		1 0 $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
		1 $\pm 1$ $\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
		2 0 $\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$
		2 $\pm 1$ $\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
2 $\pm 2$ $\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$		
	$\pm 2$	$l$ $m_l$ Função de onda angular, $Y(\theta, \varphi)$
		0 0 $\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
		1 0 $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
		1 $\pm 1$ $\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
		2 0 $\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$
		2 $\pm 1$ $\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
2 $\pm 2$ $\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$		



$m_l = 0$



$m_l = -1 \quad 0 \quad +1$



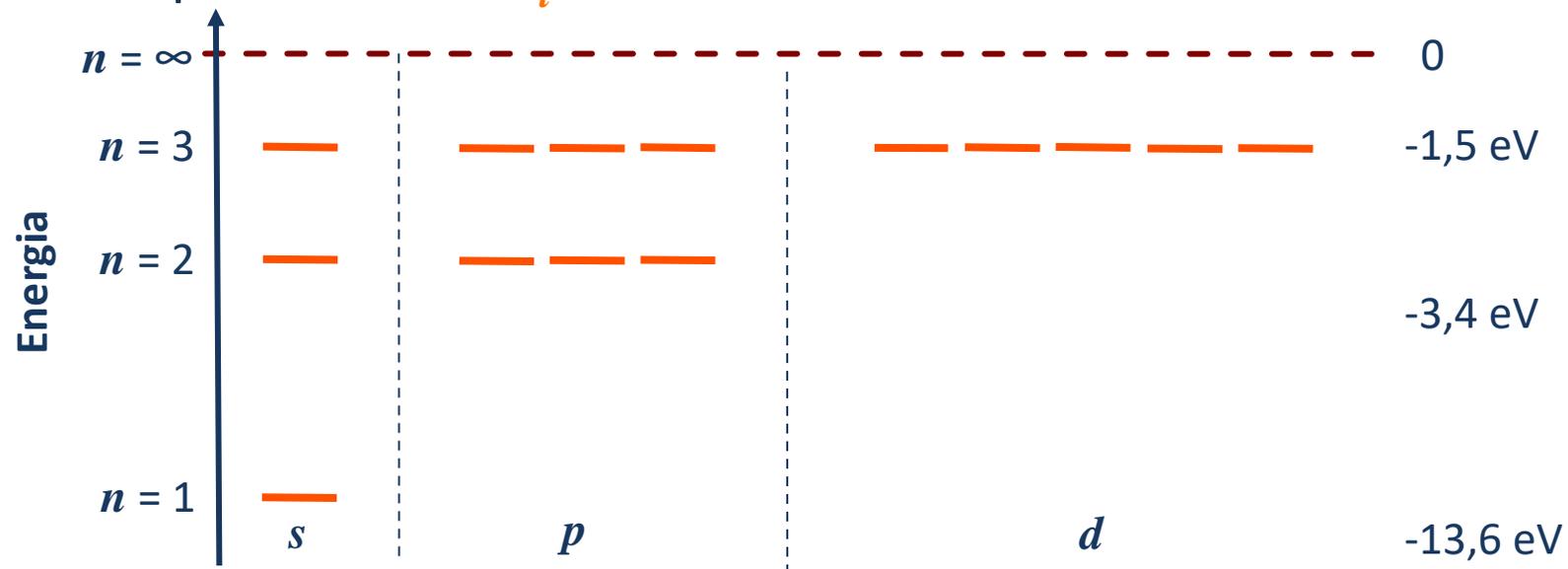
$m_l = -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2$

# Energia orbital do átomo de hidrogênio

- Uma vez conhecida a **função de onda,  $\psi$** , que satisfaz a **equação de onda ( $E\psi = \hat{H}\psi$ )** pode-se determinar a energia eletrônica de qualquer função  $\psi_{n,l,m_l}$ , para o hidrogênio e átomos hidrogenóides (e.g. H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>).

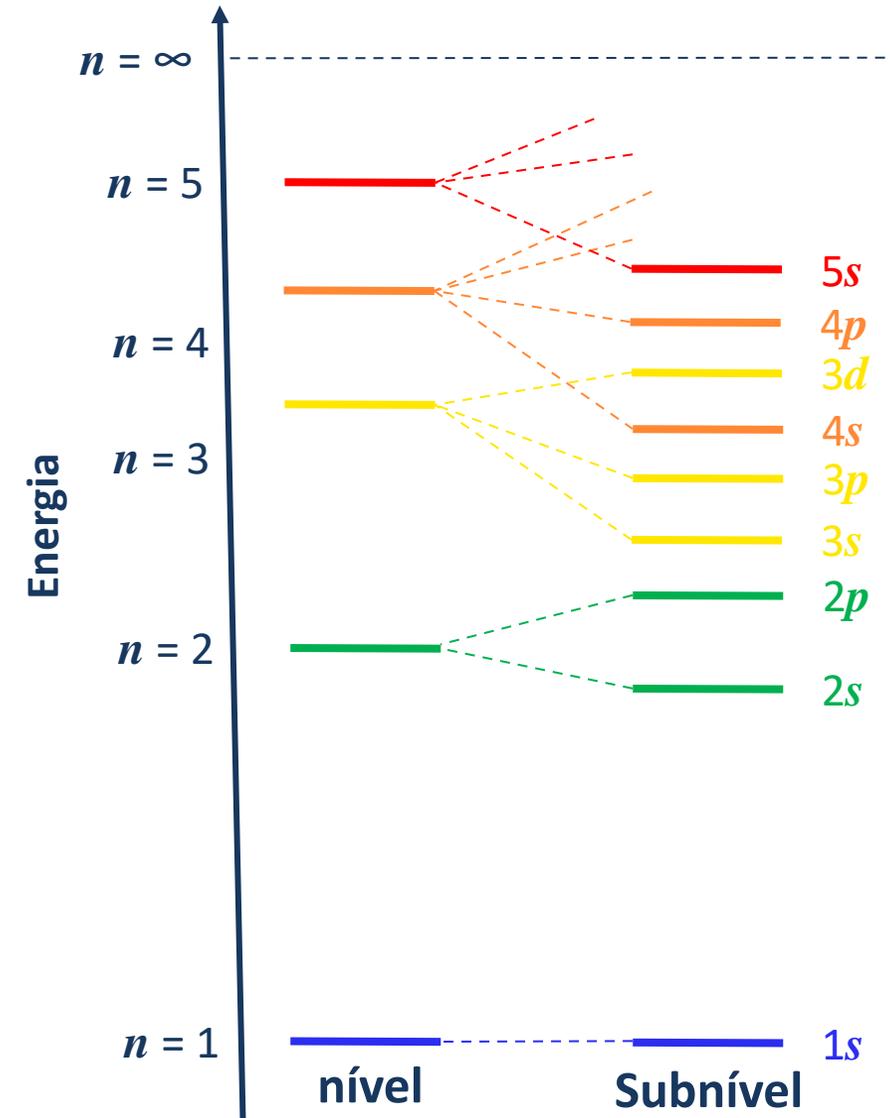
$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$$

- A expressão coincide com a obtida por Bohr e depende de  $n$  e  $Z$ , ou seja, é independente dos números quânticos  $l$  e  $m_l$ .



# Energia orbital para átomos polieletrônicos

- A equação de Schrödinger **não** pode ser resolvida com exatidão para espécies contendo mais de um elétron.
- Cálculos aproximados e evidências espectroscópicas indicam que espécies polieletrônicas possuem orbitais análogos ao do hidrogênio, porém com desdobramentos dos níveis de energia em diferentes subníveis de energia.
- O desdobramento é causado pela penetração dos orbitais e seu efeito sobre a blindagem.
- Assim, a energia dos orbitais para um átomo polieletrônico passa a depender dos números quânticos  $n$  e  $l$ .



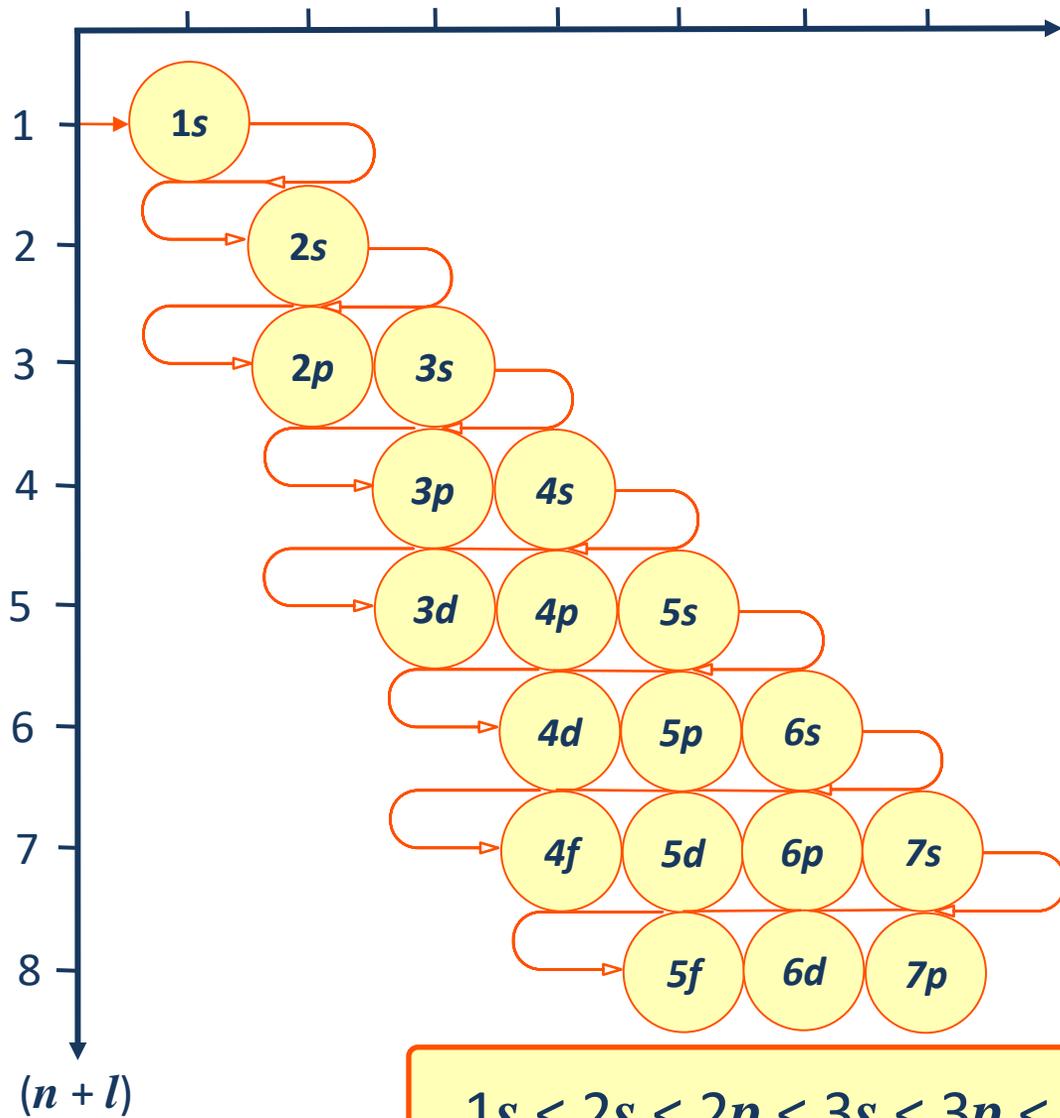
- Como resultado do efeito de penetração e blindagem, a ordem de energia dos subníveis para átomos polieletrônicos segue:

Ordem de energia dos subníveis:  $s < p < d < f$

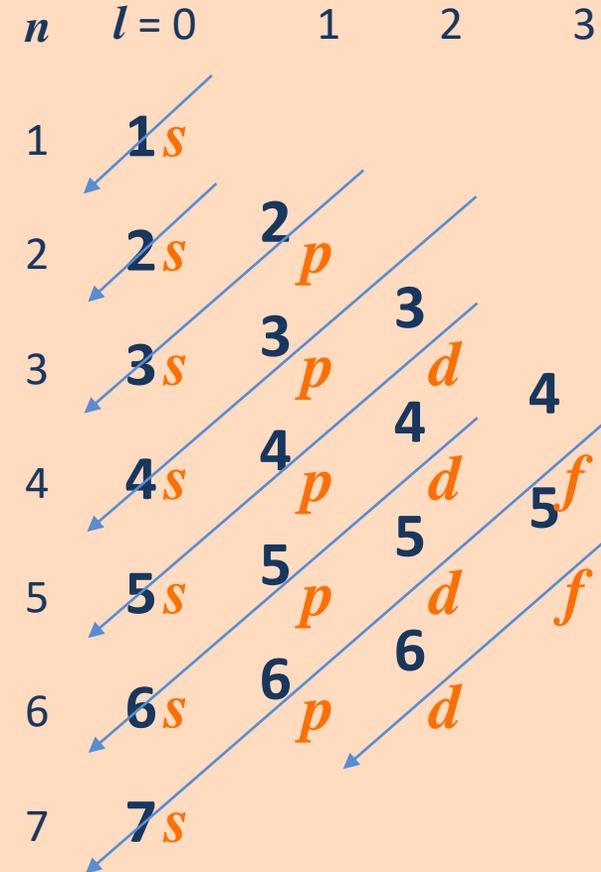
Esta ordem é devida a diferentes capacidades de penetrações dos orbitais

- Para construir a configuração eletrônica do **estado fundamental** de um átomo, os orbitais são preenchidos em ordem crescente da soma  $(n + l)$ . Quando  $(n + l)$  coincidirem para dois orbitais, preenche primeiro o de menor  $n$ .
- Este princípio é chamado de **princípio de Aufbau** (do alemão *Aufbau*, que significa "construção"), também conhecido como **diagrama de distribuição eletrônica**, usado para determinar a configuração eletrônica de átomos, moléculas ou íon.

# Ordem de energia do estado fundamental



## O diagrama de Möeller



$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s$$



**Otto Stern** (1888-1969)  
Físico estadunidense  
Nobel de Física em 1943

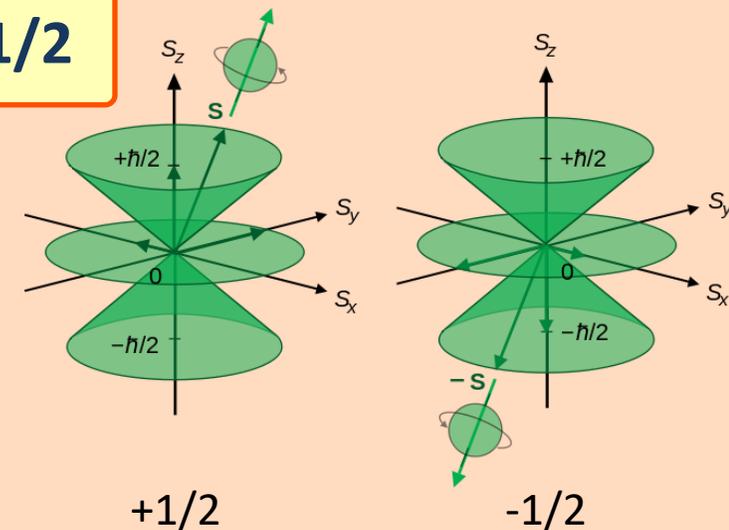


**Walther Gerlach** (1889-1979)  
Físico alemão

## Experimento de Stern-Gerlach

- O experimento procurou determinar se partículas individuais, como elétrons, tinha algum momento angular de **spin**.
- Seus resultados mostraram que o elétron tem o momento angular quantizado,  $\hbar/2$ , sendo possível dois valores de spin:

$$m_s = +1/2 \text{ e } -1/2$$



# Princípio da exclusão de Pauli



**Wolfgang Ernst Pauli** (1900-1958)

Físico austríaco

Nobel de Física 1945

Na tentativa de explicar algumas das propriedades dos elétrons nos átomos, Pauli propôs o Princípio de Exclusão, que postula:

Em um sistema fechado, dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado de energia, ou seja, dois elétrons não podem ter os 4 números quânticos idênticos:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  e  $m_s$ .

Assim, cada orbital possui no máximo dois elétrons; quando possui apenas um, dizemos que ele está **desemparelhado**.



**Friedrich Hermann Hund** (1896-1997)

Físico alemão

A regra da máxima multiplicidade de Hund é uma regra baseada na observação de espectros atômicos, que é usada para prever o estado fundamental de um átomo ou molécula com uma ou mais camadas eletrônicas abertas.

Regra de Hund, afirma que num mesmo orbital o preenchimento mais estável é aquele que possui o máximo de spins desemparelhados.

A configuração eletrônica do estado fundamental é obtida preenchendo os orbitais de menor energia, obedecendo ao **princípio da exclusão de Pauli** e a **regra de Hund**.

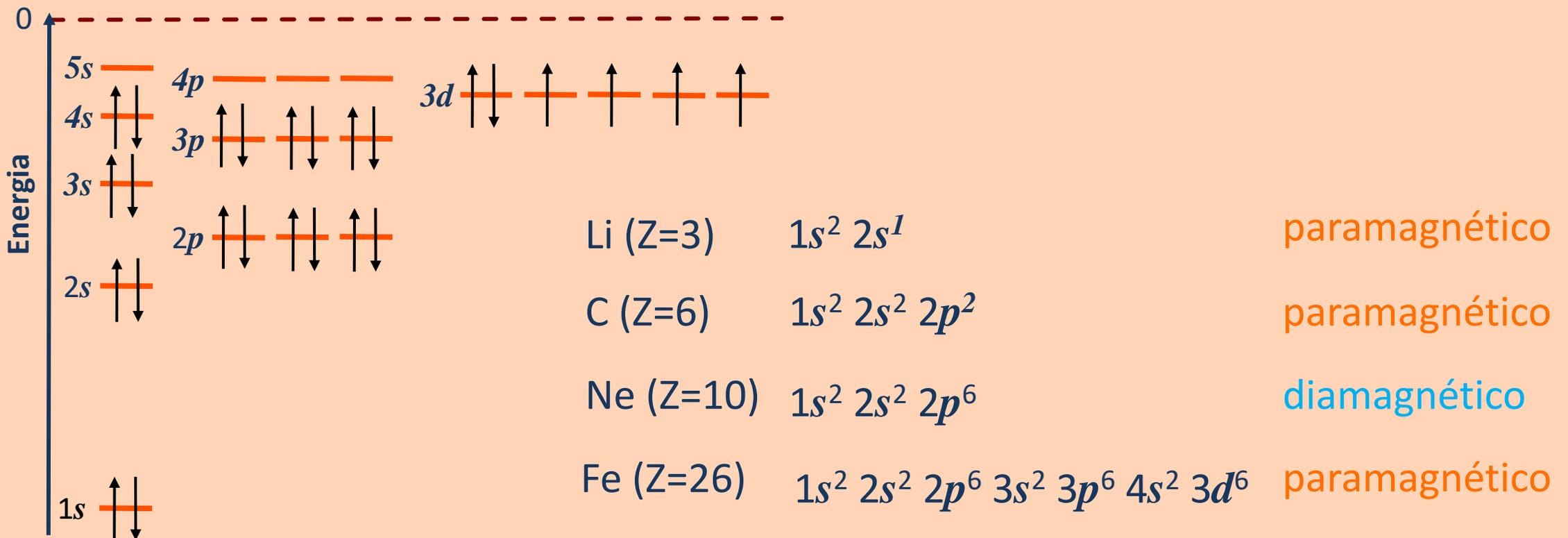
1. Segundo Pauli, dois elétrons não podem ter os 4 números quânticos idênticos:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  e  $m_s$ .
2. Por outro lado, se houver mais de uma configuração eletrônica permitida pelo princípio de Pauli, a configuração de menor energia será prevista pela **regra de Hund** e as demais configurações serão estados excitados.
3. A **Regra de Hund**, afirma que num mesmo orbital o preenchimento mais estável é aquele que possui o máximo de spins desemparelhados.

Há exceções ao princípio de Aufbau e às regras de Hund, porém não há exceção ao princípio de exclusão de Pauli

# Resumo das relações entre os números quânticos $n$ , $l$ e $m_l$

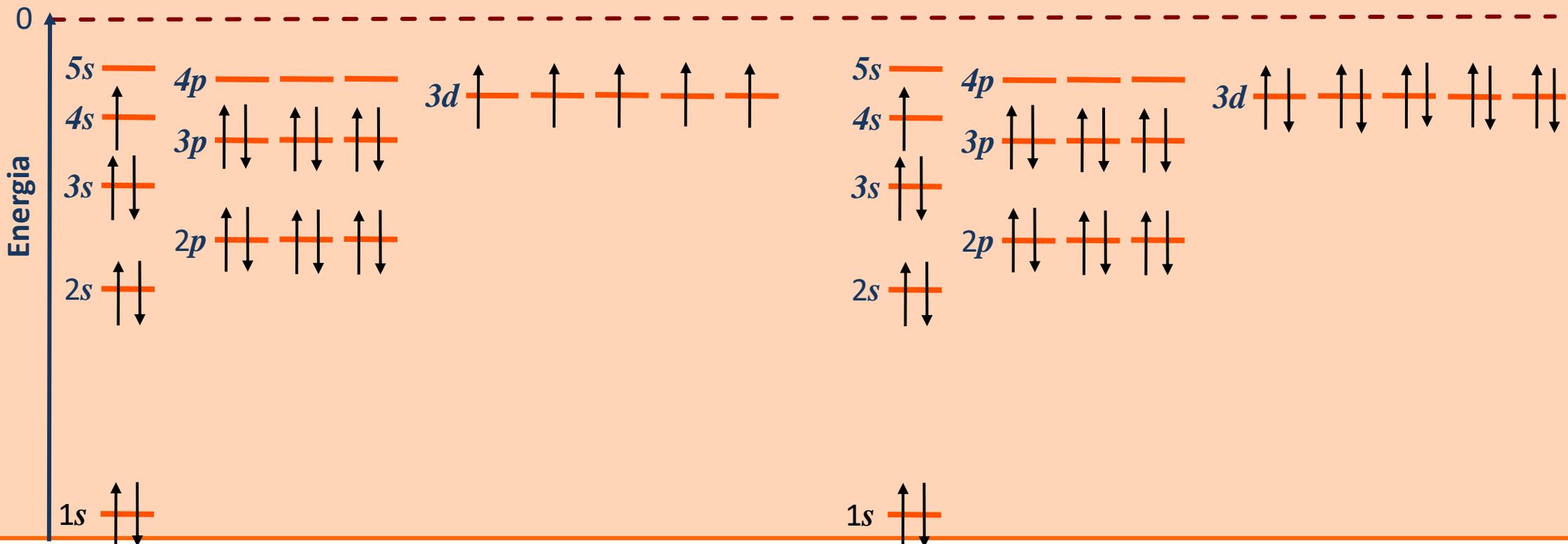
Valores de $n$ $n = 1, 2, 3, \dots \infty$	Valores de $l$ $l = 0, 1, 2, \dots \infty$	Valores de $m_l$ $m_l = -l \dots +l$	Subnível
1	0	0	1s
2	0	0	2s
	1	-1, 0, 1	2p
3	0	0	3s
	1	-1, 0, 1	3p
	2	-2, -1, 0, 1, 2	3d
4	0	0	4s
	1	-1, 0, 1	4p
	2	-2, -1, 0, 1, 2	4d
	3	-3, -1, 0, 1, 2, 3	4f

Utilizando-se do diagrama de energia a seguir, escreva a configuração eletrônica dos seguintes elementos: Li, C, Ne e Fe.



# Exemplo

Escreva a configuração eletrônica dos seguintes elementos: Cu e Cr. Verifique em diferentes sites da internet a configuração proposta e informe a configuração correta.



Certifique-se de entender os seguintes termos ou conceitos:

- Dualidade onda-partícula
- Princípio da incerteza
- Modelo atômico quântico
- Função de onda radial e angular
- Efeito de blindagem
- Energia orbital
- Princípio de Aufbau

Sugestão de bibliografia:

- B.M. Mahan, R.J. Myers, Química – Um curso Universitário (Blucher; Edição: 1ª) 1995