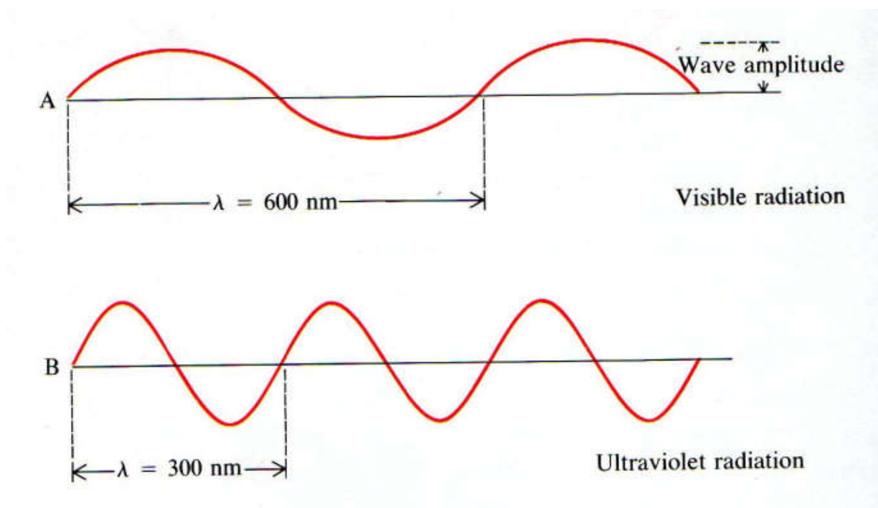
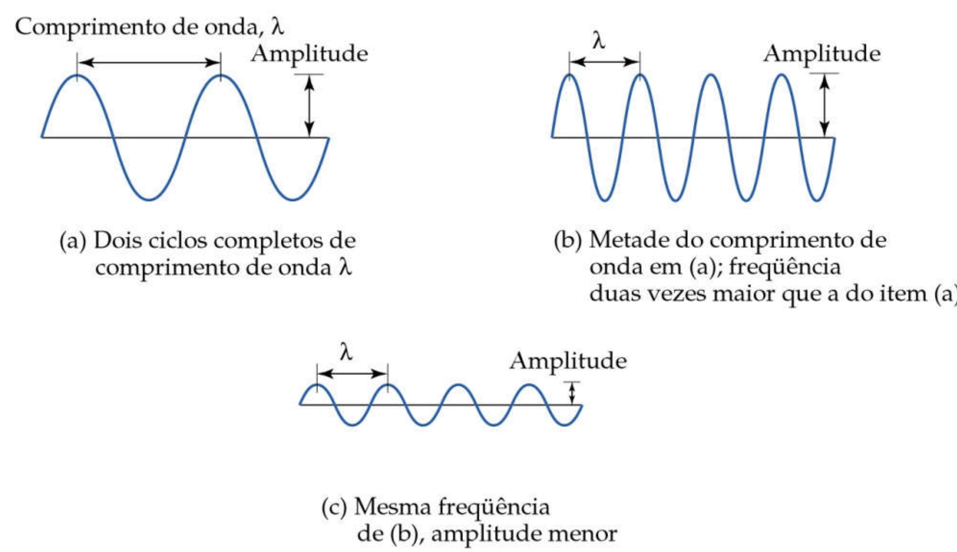
Natureza ondulatória da luz

- Todas as ondas têm um comprimento de onda característico, λ, e uma amplitude, *A*.
- A frequência, ν, de uma onda é o número de ciclos que passam por um ponto em um segundo.
- A velocidade de uma onda, ***v***, é dada por sua frequência multiplicada pelo seu comprimento de onda.
- Para a luz, velocidade = ***c***.





(a) Dois ciclos completos de comprimento de onda λ

(b) Metade do comprimento de onda em (a); freqüência duas vezes maior que a do item (a)

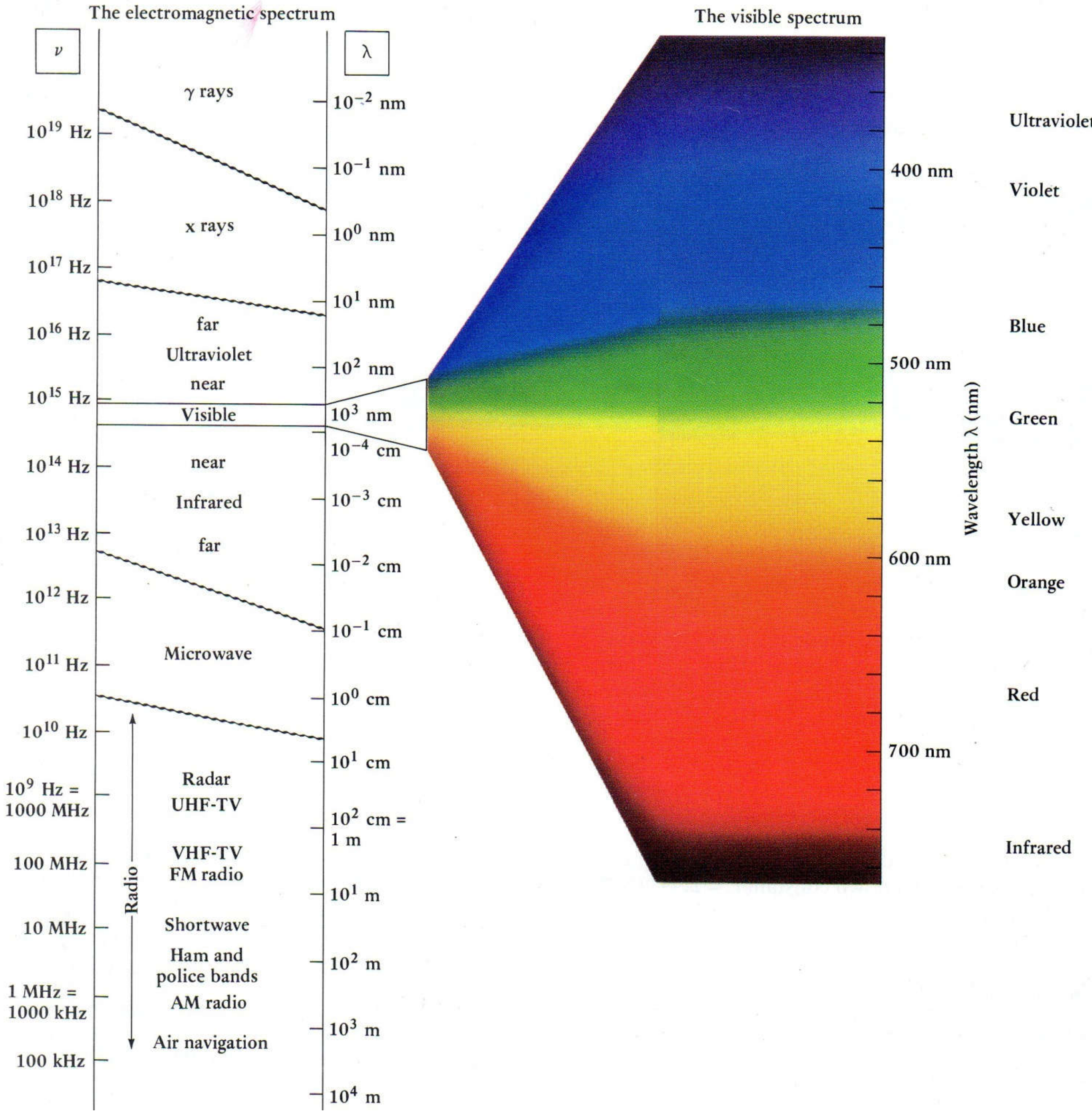
(c) Mesma freqüência de (b), amplitude menor

Natureza ondulatória da luz

- A teoria atômica moderna surgiu a partir de estudos sobre a interação da radiação com a matéria.
- A radiação eletromagnética se movimenta através do vácuo com uma velocidade de $3{,}00 \times 10^8$ m/s.
- As ondas eletromagnéticas têm características ondulatórias semelhantes às ondas que se movem na água.
- Por exemplo: a radiação visível tem comprimentos de onda entre 400 nm (violeta) e 750 nm (vermelho).

TABELA 6.1 Unidades de comprimentos de onda comuns para radiações eletromagnéticas

Unidade	Símbolo	Comprimento (m)	Tipo de radiação
Angström	Å	10^{-10}	Raios X
Nanômetro	nm	10^{-9}	Ultravioleta, visível
Mícron	μm	10^{-6}	Infravermelho
Milímetro	mm	10^{-3}	Infravermelho
Centímetro	cm	10^{-2}	Microondas
Metro	m	1	TV, rádio


The electromagnetic spectrum
ν
λ
γ rays
x rays
far
Ultraviolet
near
Visible
near
Infrared
far
Microwave
Radar
UHF-TV
VHF-TV
FM radio
Shortwave
Ham and police bands
AM radio
Air navigation
Radio
10^{19} Hz
10^{18} Hz
10^{17} Hz
10^{16} Hz
10^{15} Hz
10^{14} Hz
10^{13} Hz
10^{12} Hz
10^{11} Hz
10^{10} Hz
10^{9} Hz = 1000 MHz
100 MHz
10 MHz
1 MHz = 1000 kHz
100 kHz
10^{-2} nm
10^{-1} nm
10^{0} nm
10^{1} nm
10^{2} nm
10^{3} nm
10^{-4} cm
10^{-3} cm
10^{-2} cm
10^{-1} cm
10^{0} cm
10^{1} cm
10^{2} cm = 1 m
10^{1} m
10^{2} m
10^{3} m
10^{4} m
The visible spectrum
400 nm
500 nm
600 nm
700 nm
Wavelength λ (nm)
Ultraviolet
Violet
Blue
Green
Yellow
Orange
Red
Infrared

Energia quantizada e fótons

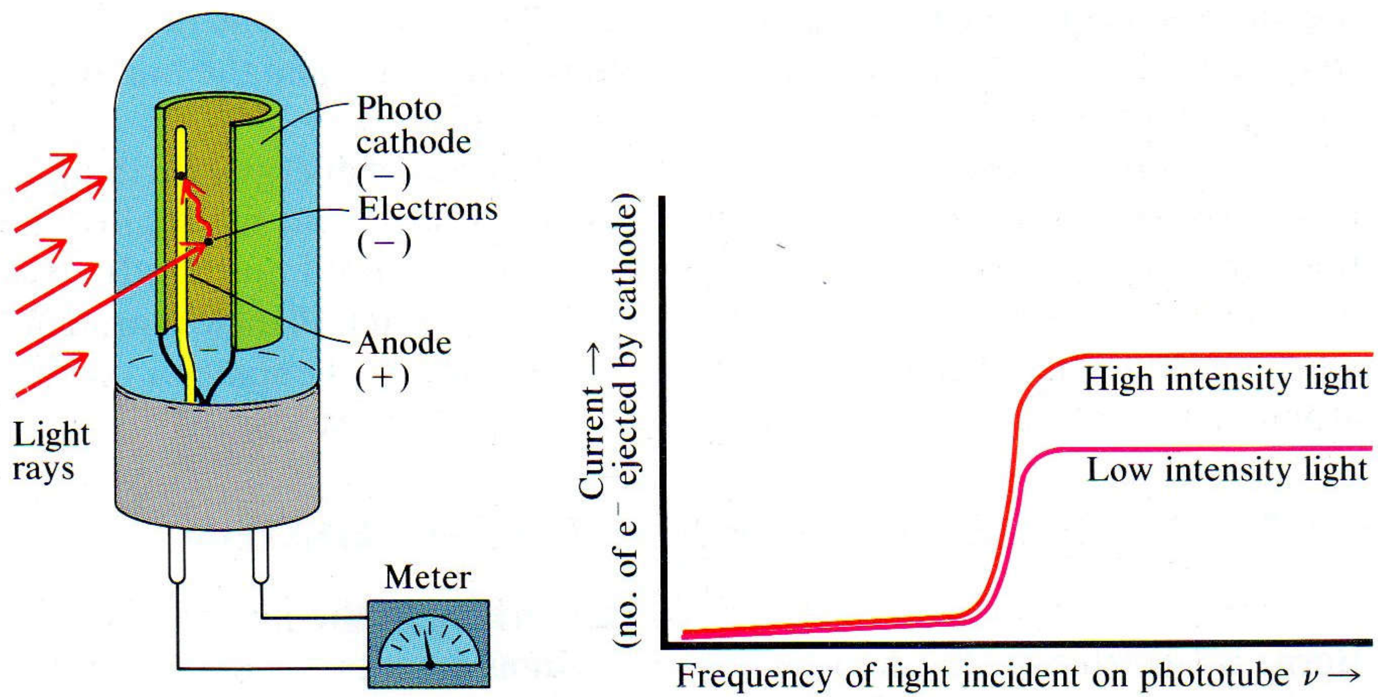
- **Planck**: a energia só pode ser liberada (ou absorvida) por átomos em certos pacotes de tamanhos mínimos, chamados quantum.
- A relação entre a energia e a frequência é $$E = h\nu$$

onde *h* é a constante de Planck ($6{,}626 \times 10^{-34}$ J s).

- Para entender a quantização, considere a subida em uma rampa *versus* a subida em uma escada:
- Para a rampa, há uma alteração constante na altura, enquanto na escada há uma alteração gradual e quantizada na altura.

Energia quantizada e fótons

Efeito Fotoelétrico



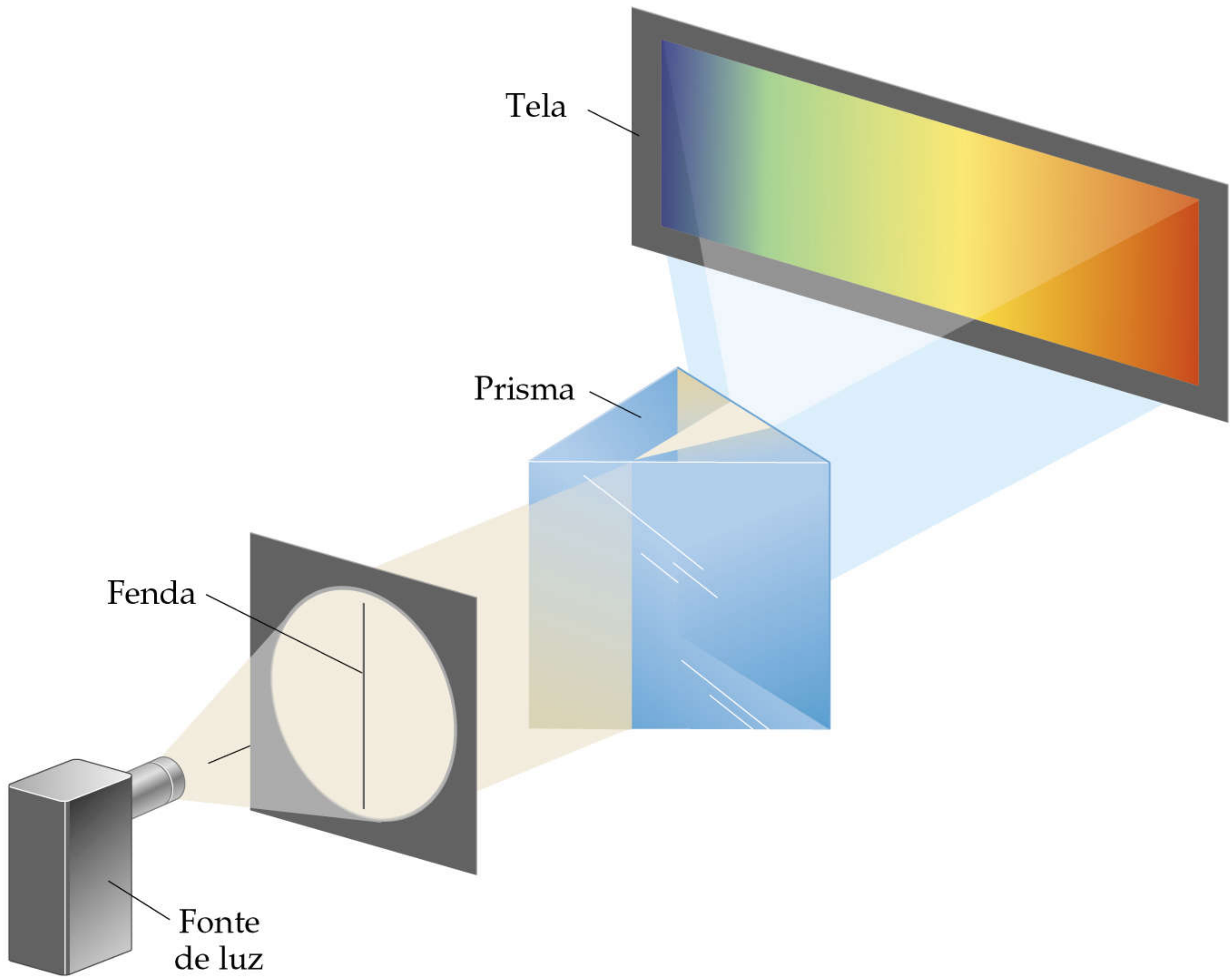
(a) A photocell

(b) Current in a photocell as a function of frequency and intensity of incident light

Espectros de linhas e o modelo de Bohr

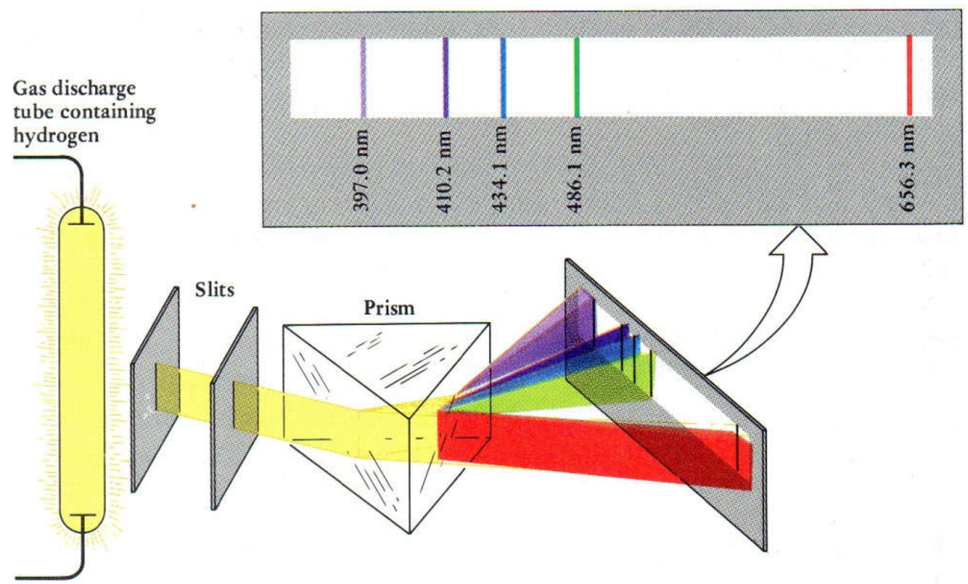
Espectro Contínuo

- A radiação composta por um único comprimento de onda é chamada de monocromática.
- A radiação que se varre uma matriz completa de diferentes comprimentos de onda é chamada de contínua.
- A luz branca pode ser separada em um espectro contínuo de cores.
- Observe que não há manchas escuras no espectro contínuo que corresponderiam a linhas diferentes.


Tela
Prisma
Fenda
Fonte
de luz

Espectros de linhas

- **Balmer:** descobriu que as linhas no espectro de linhas visíveis do hidrogênio se encaixam em uma simples equação.
- Mais tarde, Rydberg generalizou a equação de Balmer para:

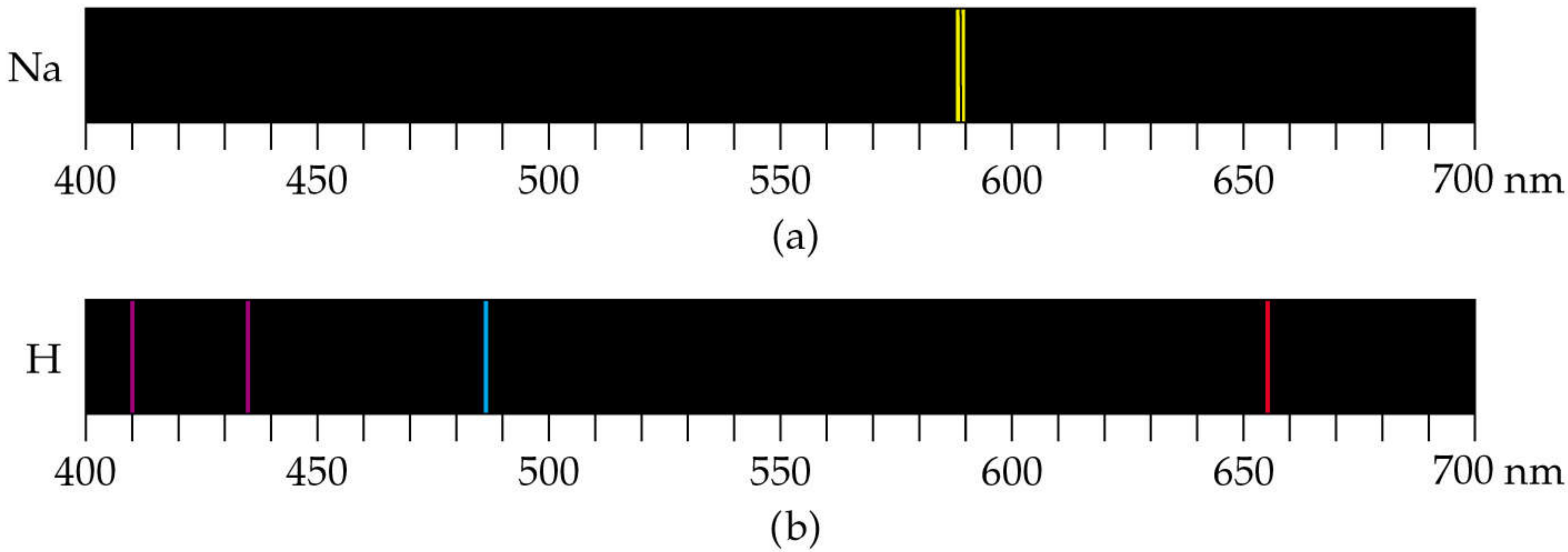


- $$\frac{1}{\lambda} = \left(\frac{R_H}{h}\right)\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

onde R_H é a constante de Rydberg ($1{,}096776 \times 10^{7}$ m^{-1}), h é a constante de Planck ($6{,}626 \times 10^{-34}$ J·s), n_1 e n_2 são números inteiros ($n_2 > n_1$).

O modelo de Bohr

- As cores de gases excitados surgem devido ao movimento dos elétrons entre os estados de energia no átomo.



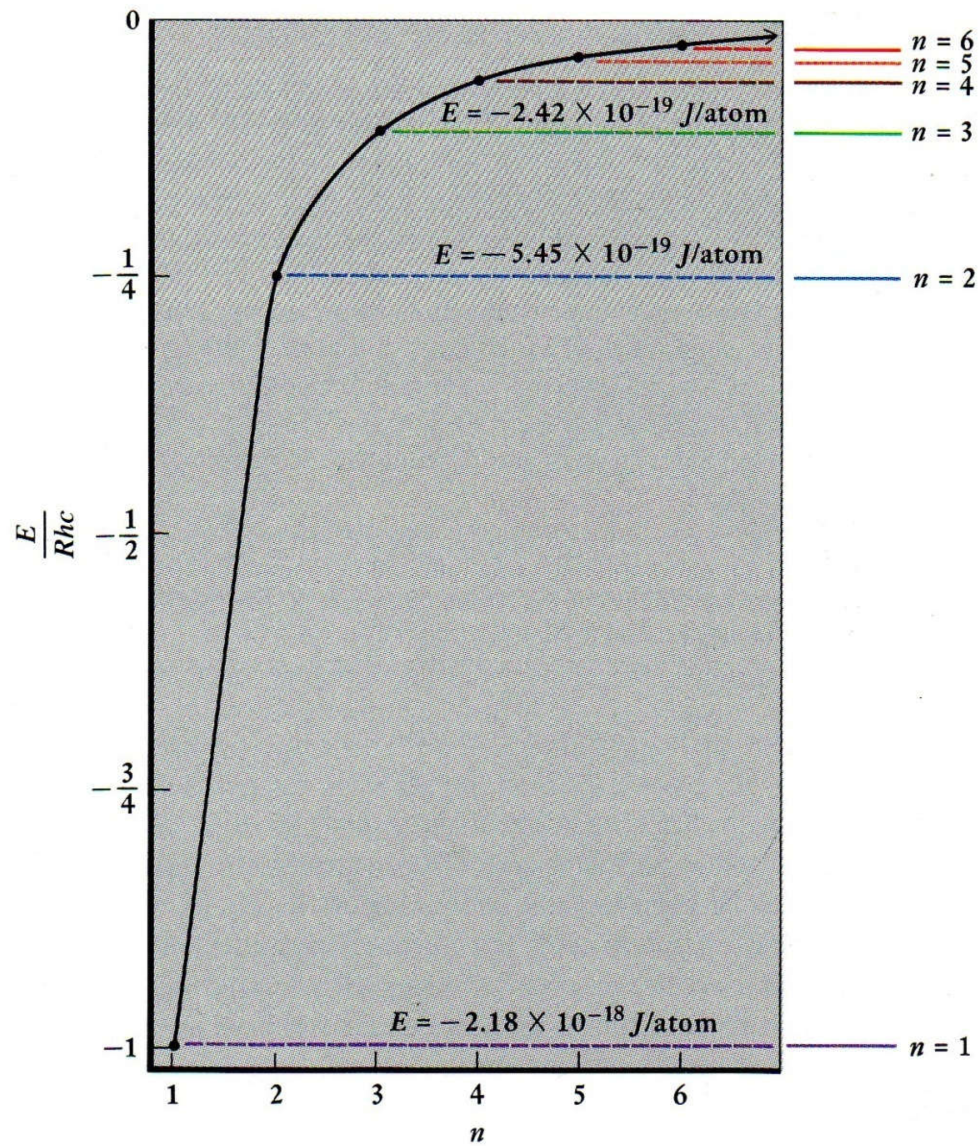
O modelo de Bohr

- Já que os estados de energia são quantizados, a luz emitida por átomos excitados deve ser quantizada e aparecer como espectro de linhas.

- Após muita matemática, Bohr mostrou que

$$E = \left(-2.18 \times 10^{-18}\ \mathrm{J}\right)\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

onde *n* é o número quântico principal (por exemplo, *n* = 1, 2, 3, … e nada mais).



Espectros de linhas e o modelo de Bohr

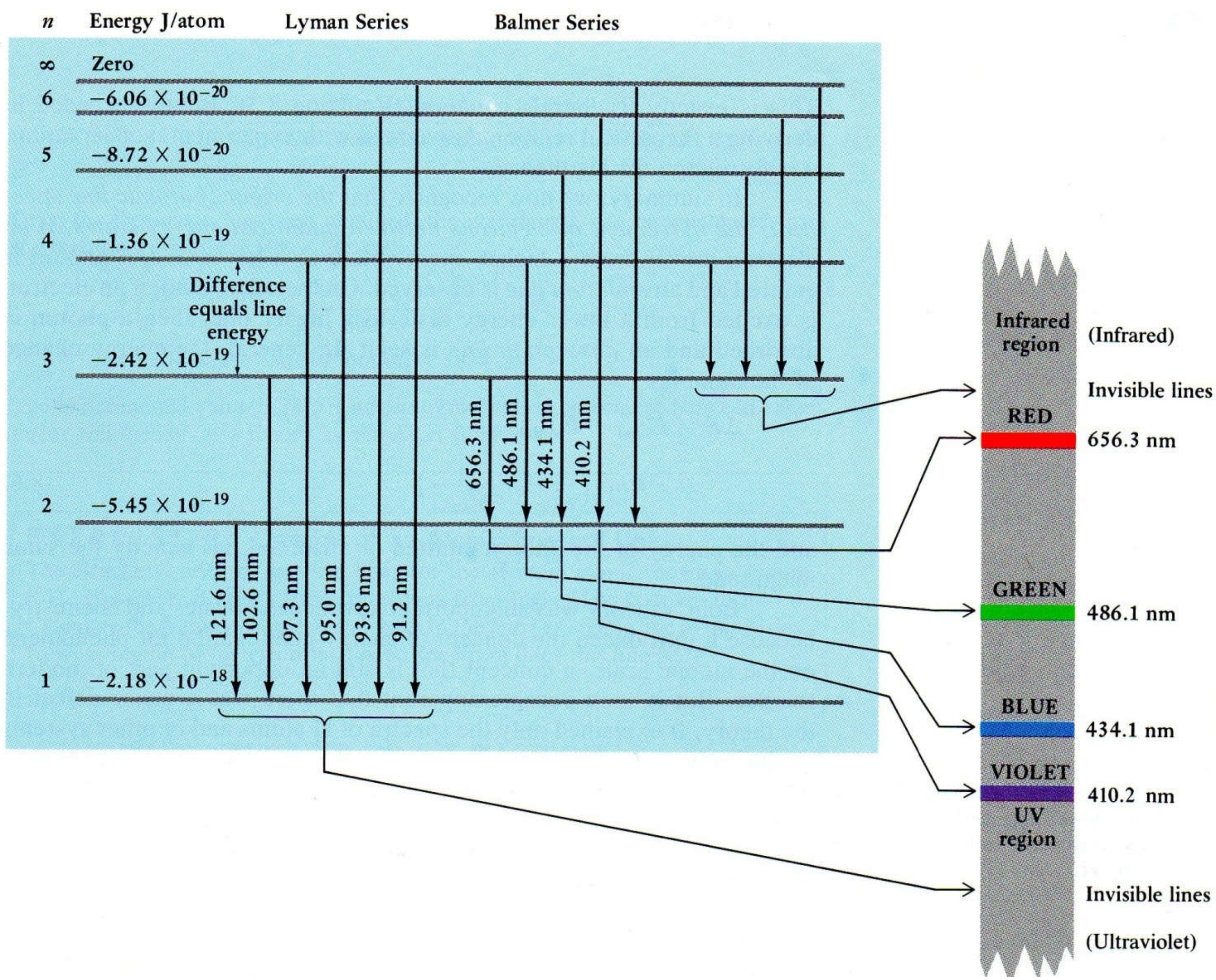
O modelo de Bohr

- Podemos mostrar que

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \left(-2.18\times10^{-18}\ \mathrm{J}\right)\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

- Quando $n_i > n_f$, a energia é emitida.
- Quando $n_f > n_i$, a energia é absorvida.

Espectros de linhas e o modelo de Bohr



O Comportamento ondulatório da matéria – Dualidade Onda-Partícula

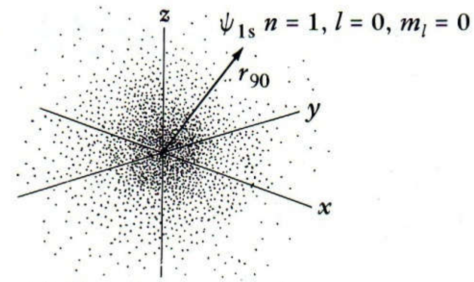
- Sabendo-se que a luz tem uma natureza de partícula, parece razoável perguntar se a matéria tem natureza ondulatória.
- Utilizando as equações de Einstein e de Planck, De Broglie mostrou:

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

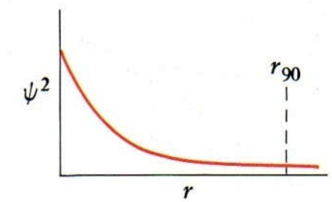
- O momento, *mv*, é uma propriedade de partícula, enquanto λ é uma propriedade ondulatória.
- de Broglie resumiu os conceitos de ondas e partículas, com efeitos notáveis se os objetos são pequenos.

Mecânica quântica e orbitais atômicos

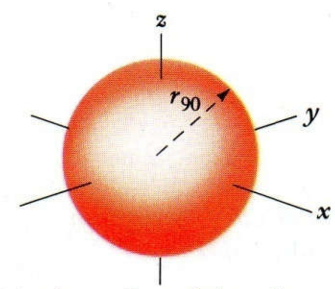
- **Schrödinger** propôs uma equação que contém os termos onda e partícula.
- *A resolução da equação leva às funções de onda.*
- *A função de onda fornece o contorno do orbital eletrônico.*
- *O quadrado da função de onda fornece a probabilidade de se encontrar o elétron, isto é, dá a densidade eletrônica para o átomo.*



(a) Dot picture of an electron with a 1*s* atomic orbital. Each dot represents the position of the electron at a different instant in time. Note that the dots cluster closest to the nucleus. r_{90} is the radius within which the electron is found 90% of the time.



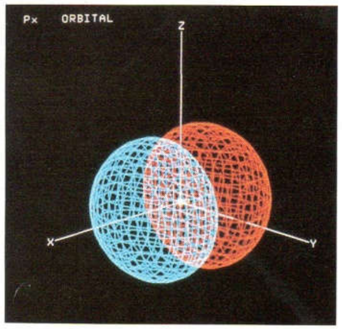
(b) A plot of the probability density as a function of distance for a one-electron atom with a 1*s* electron curve.

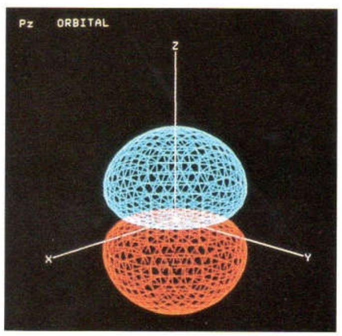


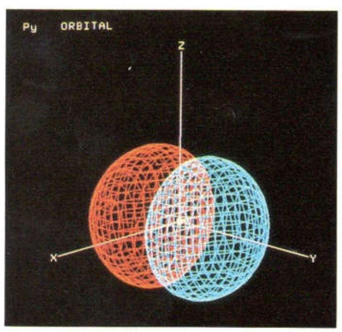
(c) The surface of the sphere within which the electron is found 90% of the time for a 1*s* orbital.

Figure 8.13 Different views of a 1*s* ($n = 1$ and $\ell = 0$) orbital.

Mecânica quântica e orbitais atômicos







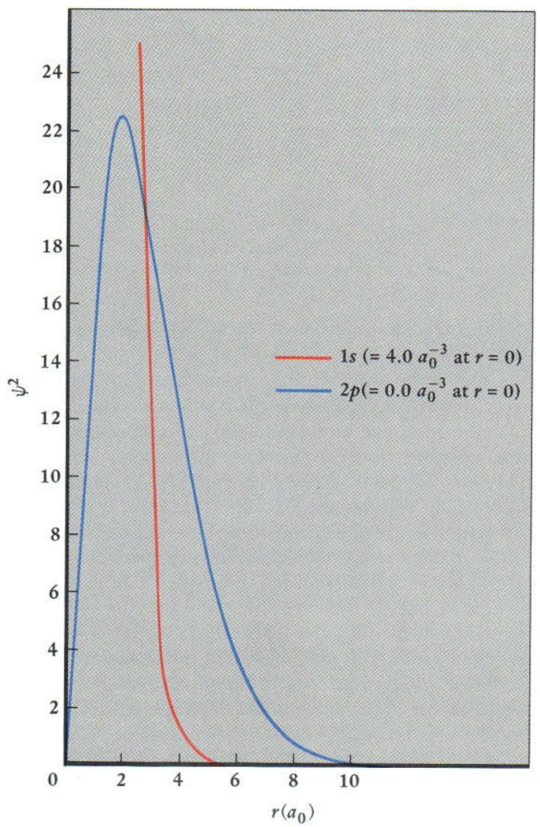
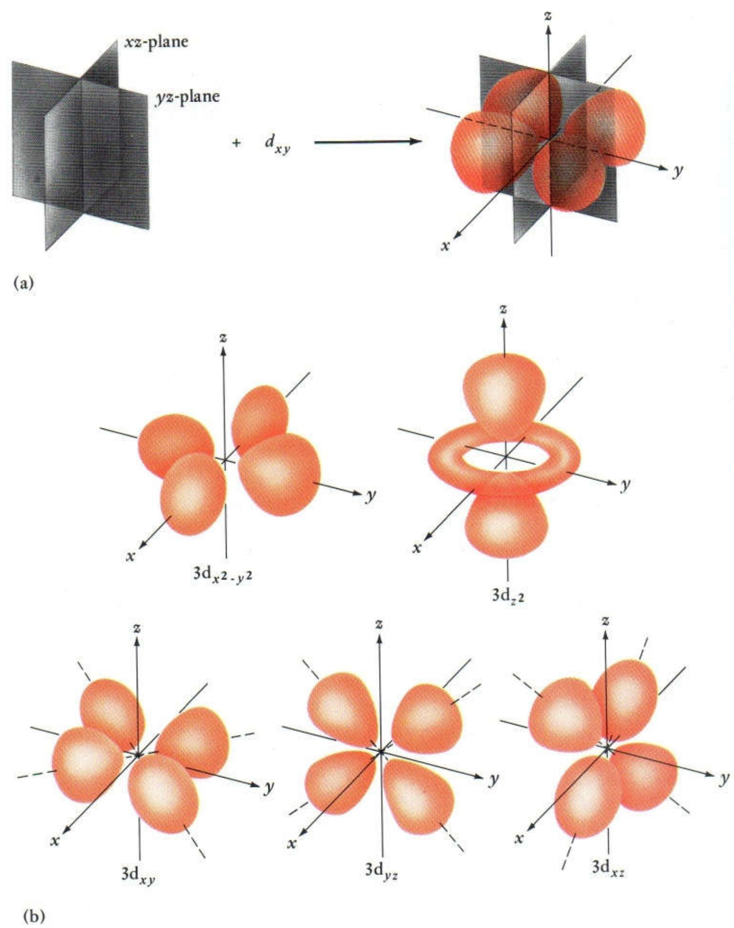
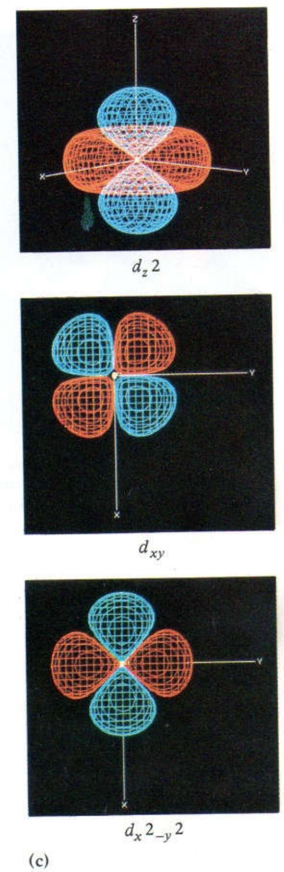


Figure 8.15 Accurate probability density plots for $1s$ and $2p$ electron orbitals. The horizontal axis represents the distance from the nucleus in units of a_0 (atomic units), where a_0 = 0.0529 nm. The vertical axis gives the probability or electron intensity, in units of $10^{-3}/a_0{}^3$. Note that the $1s$ electron wave has no node, while the $2p$ electron wave has a node at the nucleus. Also note that the $1s$ probability is so great very near the nucleus that the plot extends well beyond the top of the figure.





Mecânica quântica e orbitais atômicos

Orbitais e números quânticos

- Se resolvermos a equação de Schrödinger, teremos as funções de onda e as energias para as funções de onda.
- Chamamos as funções de onda de *orbitais*.
- A equação de Schrödinger necessita de três números quânticos:

1. **Número quântico principal, *n*.** Este é o mesmo *n* de Bohr. À medida que *n* aumenta, o orbital torna-se maior e o elétron passa mais tempo mais distante do núcleo.

Mecânica quântica e orbitais atômicos

Orbitais e números quânticos

2. **O número quântico azimuthal, *l*.** Esse número quântico depende do valor de *n*. Os valores de *l* começam de 0 e aumentam até *n* -1. Normalmente utilizamos letras para *l* (*s*, *p*, *d* e *f* para *l* = 0, 1, 2, e 3). Geralmente nos referimos aos orbitais *s*, *p*, *d* e *f*.

3. **O número quântico magnético, m_l.** Esse número quântico depende de *l*. O número quântico magnético tem valores inteiros entre -*l* e +*l*. Fornecem a orientação do orbital no espaço.

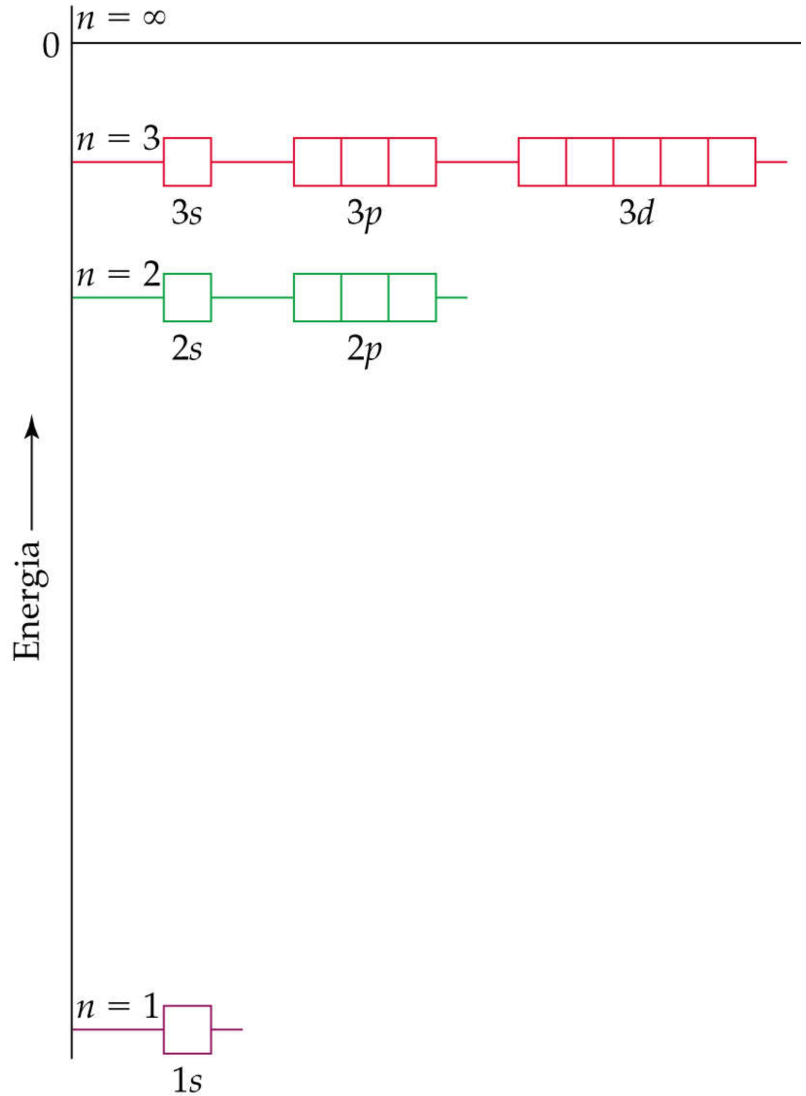
Mecânica quântica e orbitais atômicos

Orbitais e números quânticos

- Os orbitais podem ser classificados em termos de energia para produzir um **diagrama de Aufbau**.
- Observe que o seguinte diagrama de Aufbau é para um sistema de um só elétron.
- À medida que *n* aumenta, o espaçamento entre os níveis de energia torna-se menor.

Mecânica quântica e orbitais atômicos

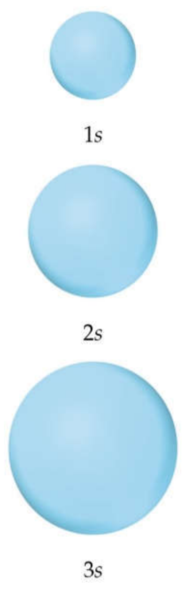
Orbitais e números quânticos



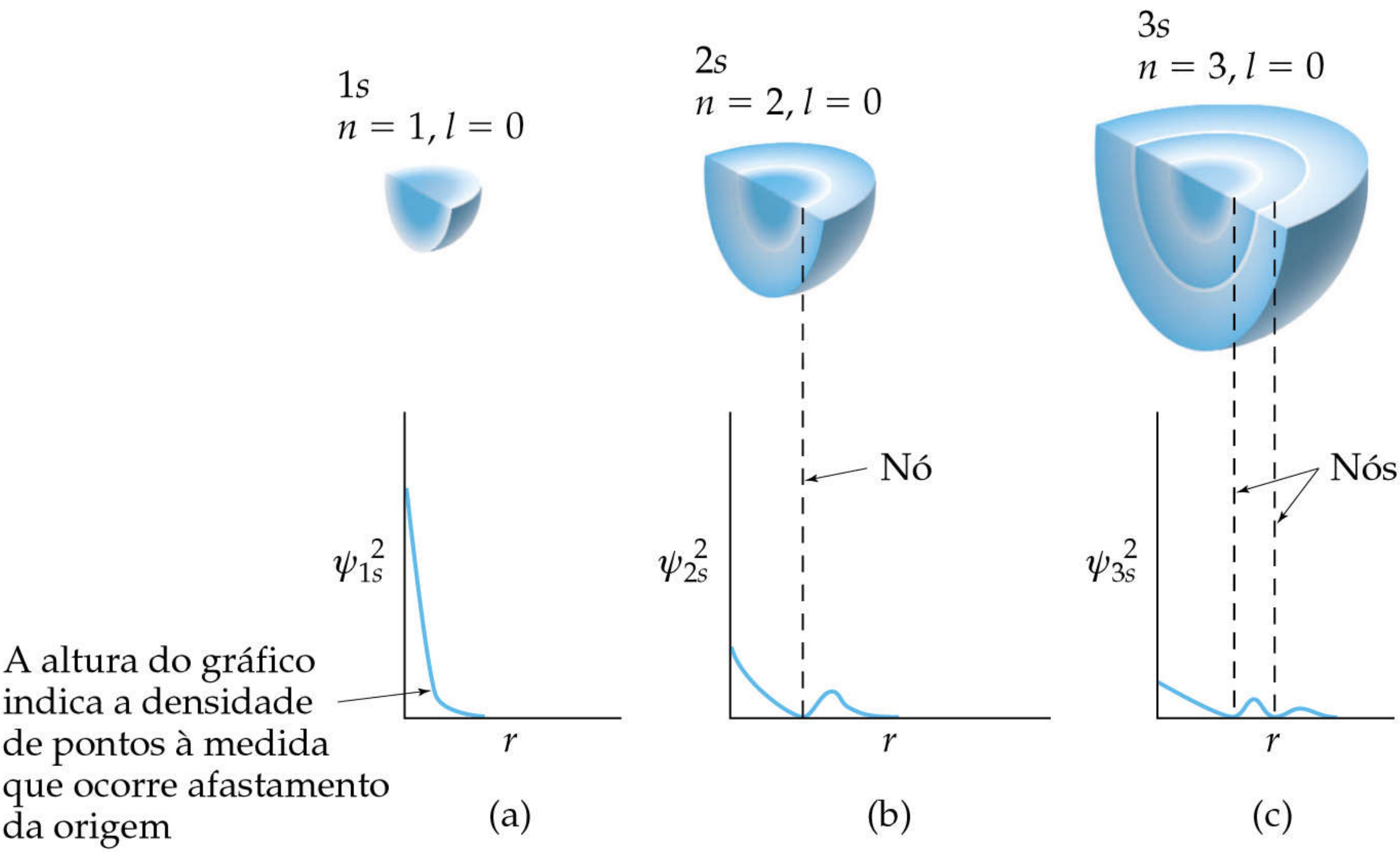
Representações orbitias

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.

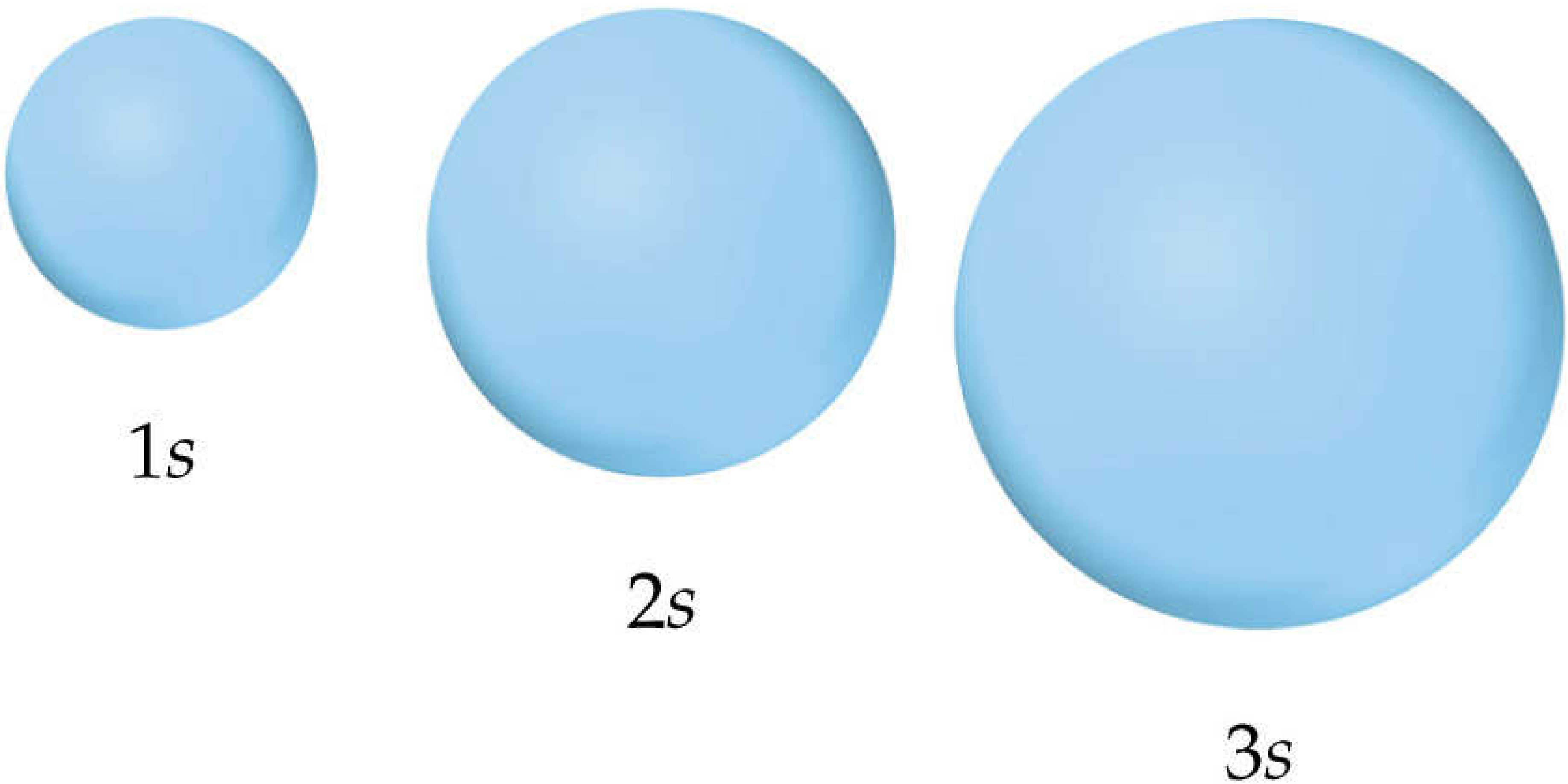


Representações orbitias



Representações orbitias

Orbitais *s*



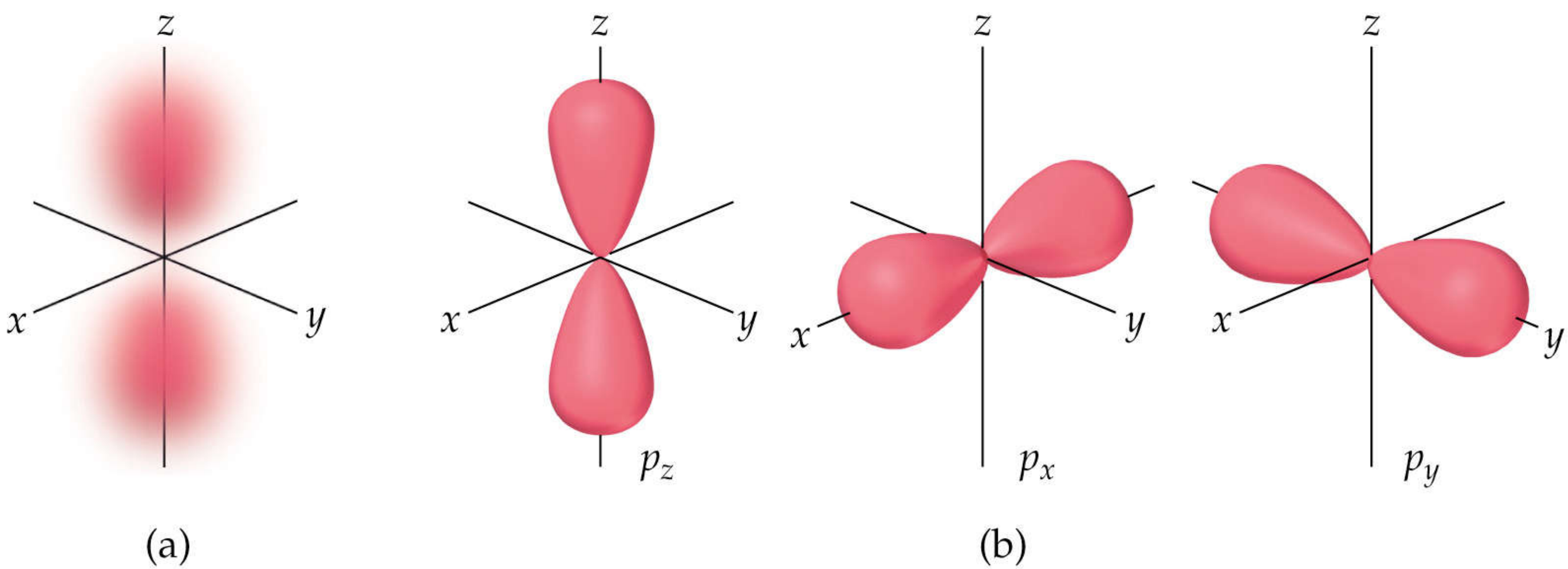
Representações orbitias

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.

Representações orbitias

Orbitais *p*

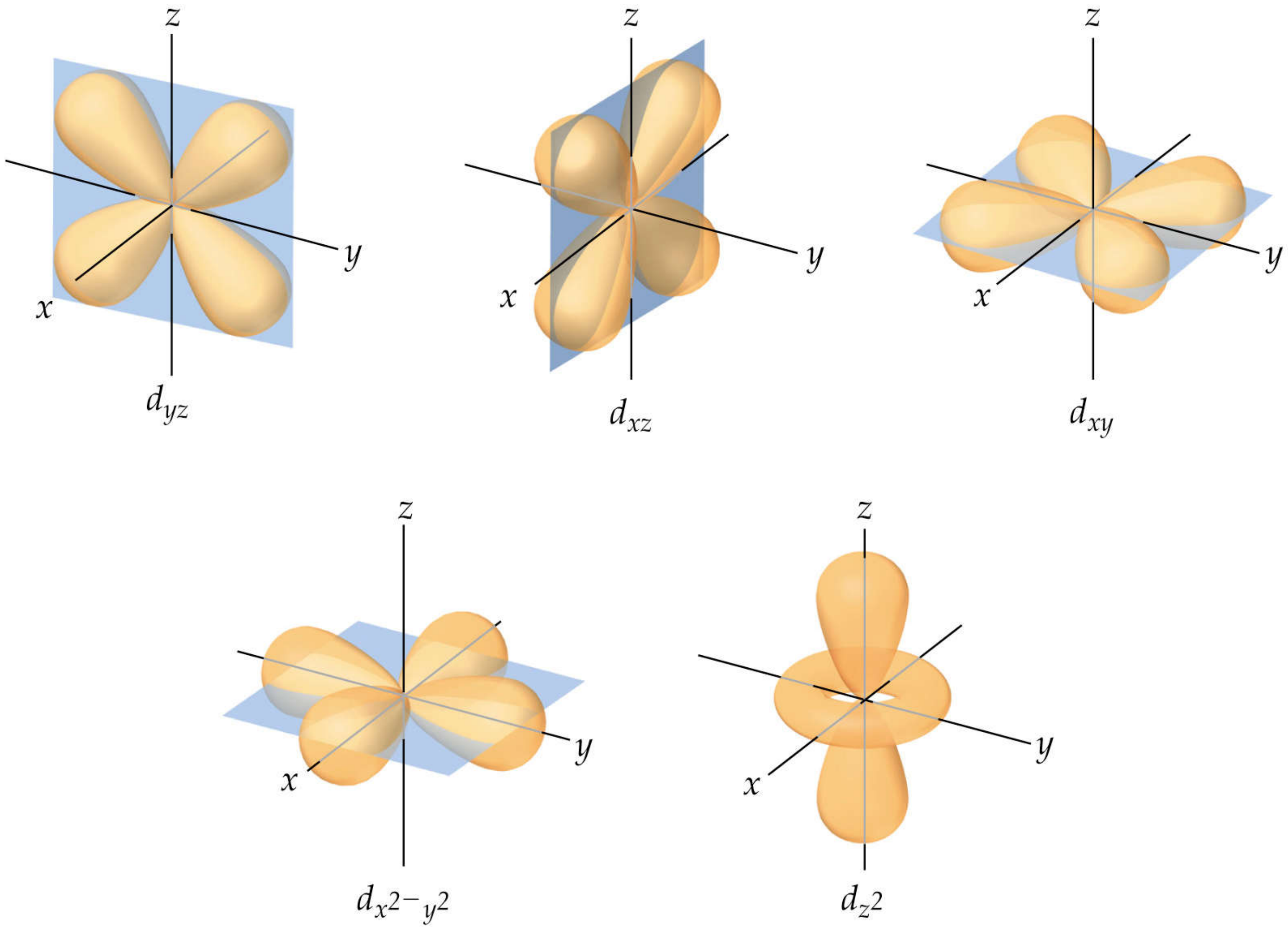


Representações orbitias

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.

Representações orbitias



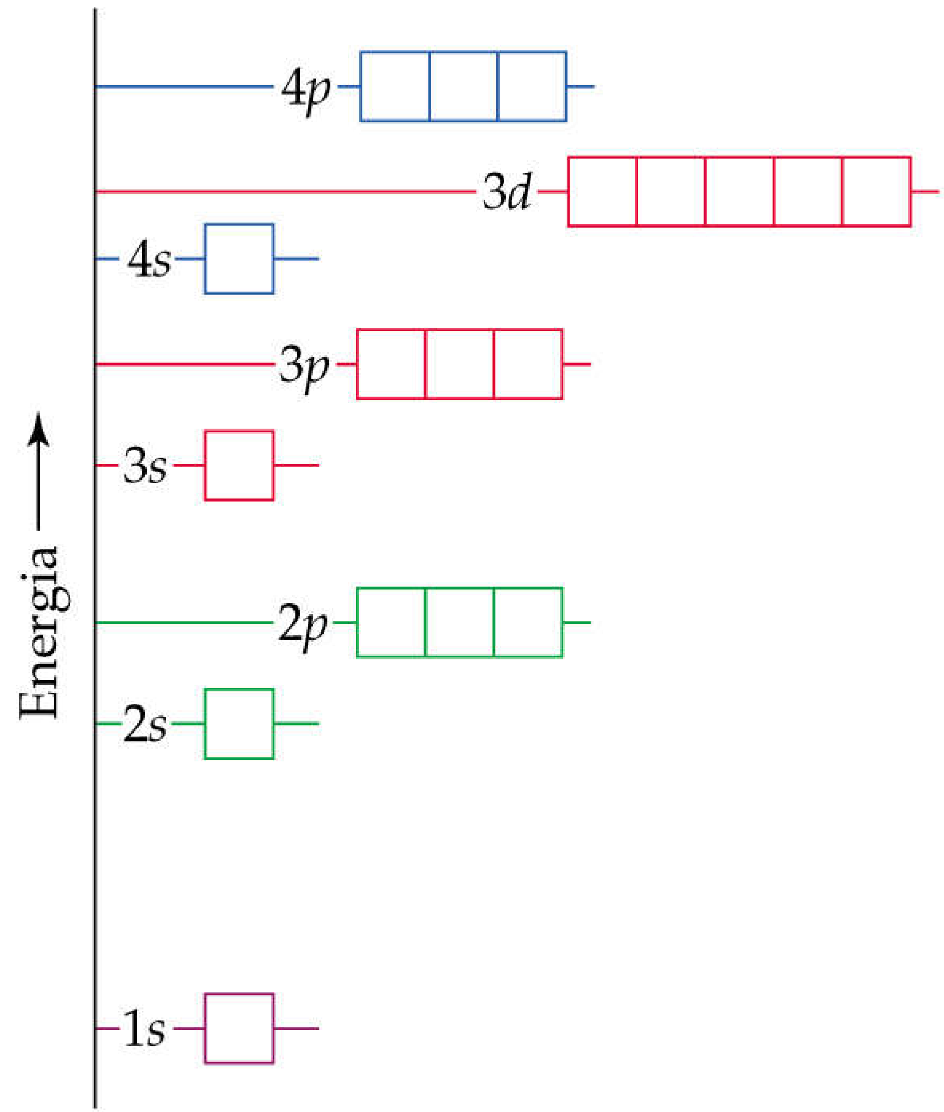
Átomos polieletrônicos

Orbitais e suas energias

- Orbitais de mesma energia são conhecidos como degenerados.
- Para $n \geq 2$, os orbitais *s* e *p* não são mais degenerados porque os elétrons interagem entre si.
- Portanto, o diagrama de Aufbau apresenta-se ligeiramente diferente para sistemas com muitos elétrons.

Átomos polieletrônicos

Orbitais e suas energias



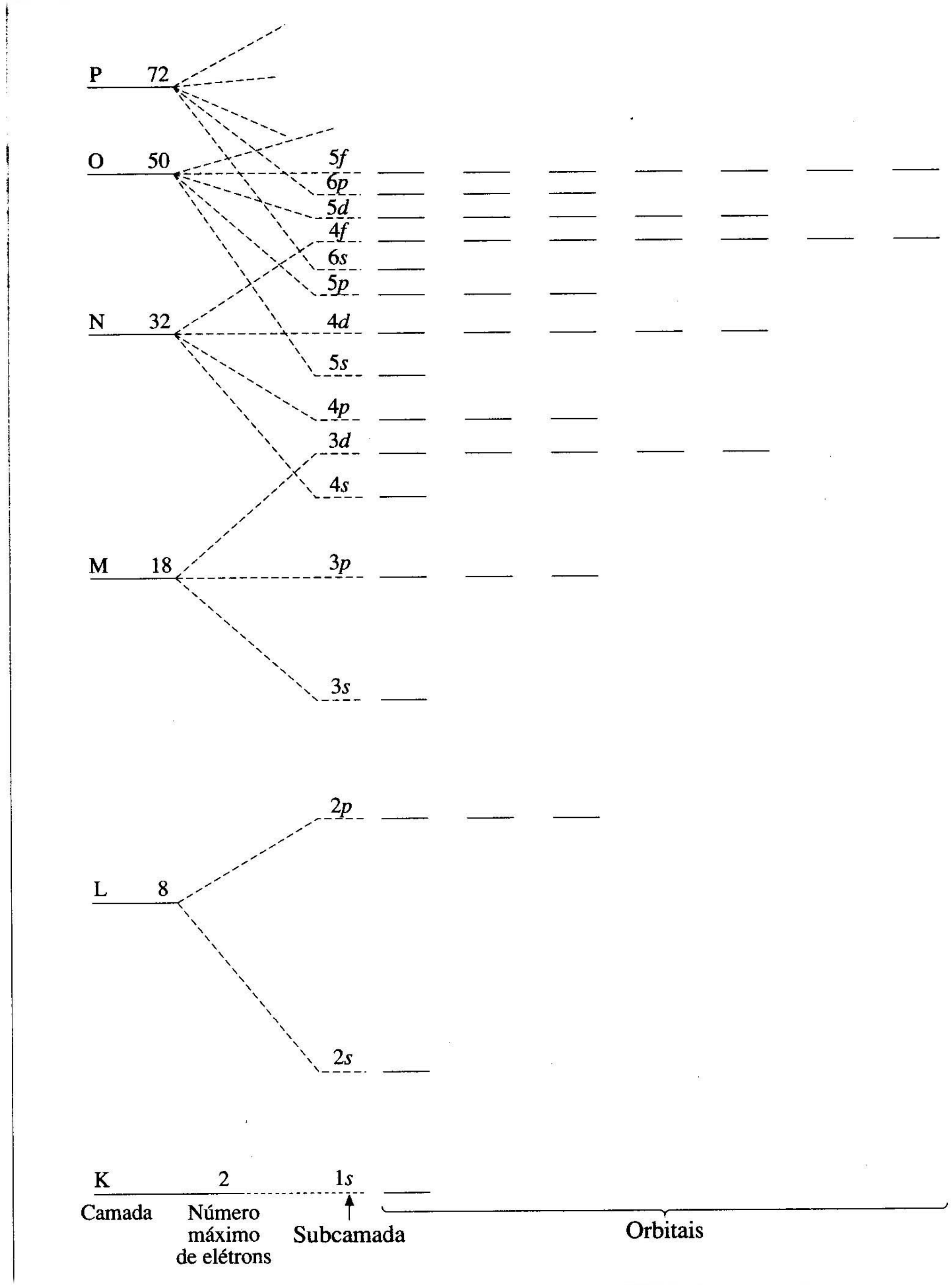


Figura 6.4 Diagrama de preenchimento (parcial).

Átomos polieletrônicos

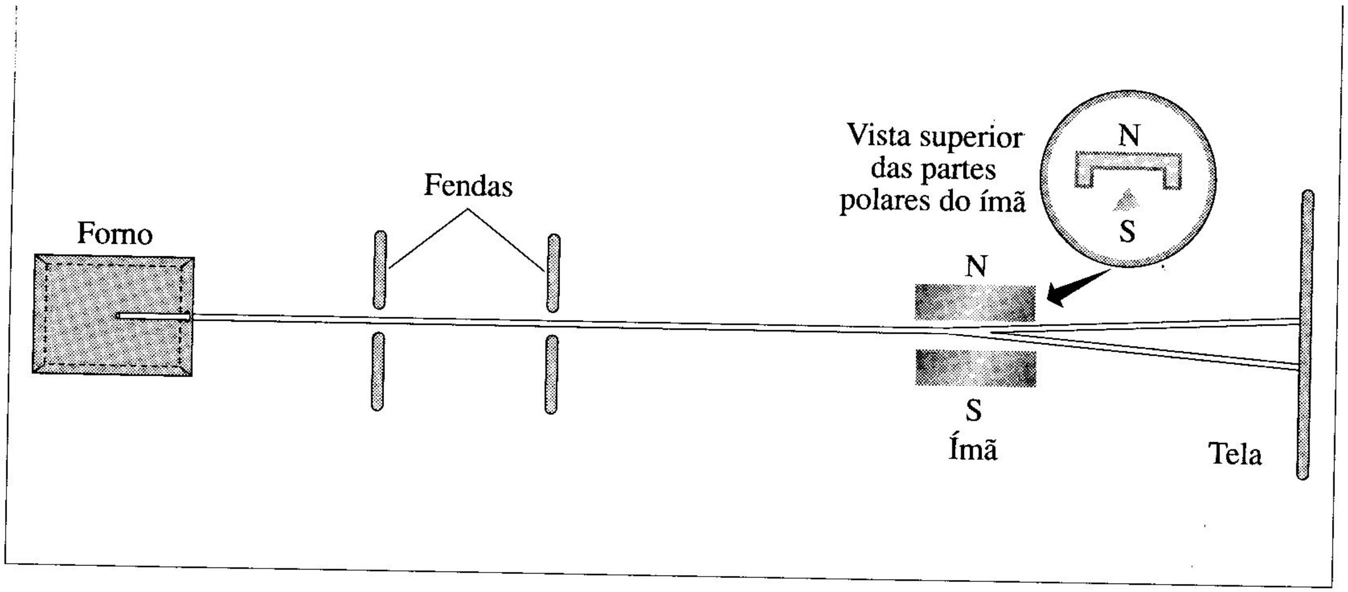
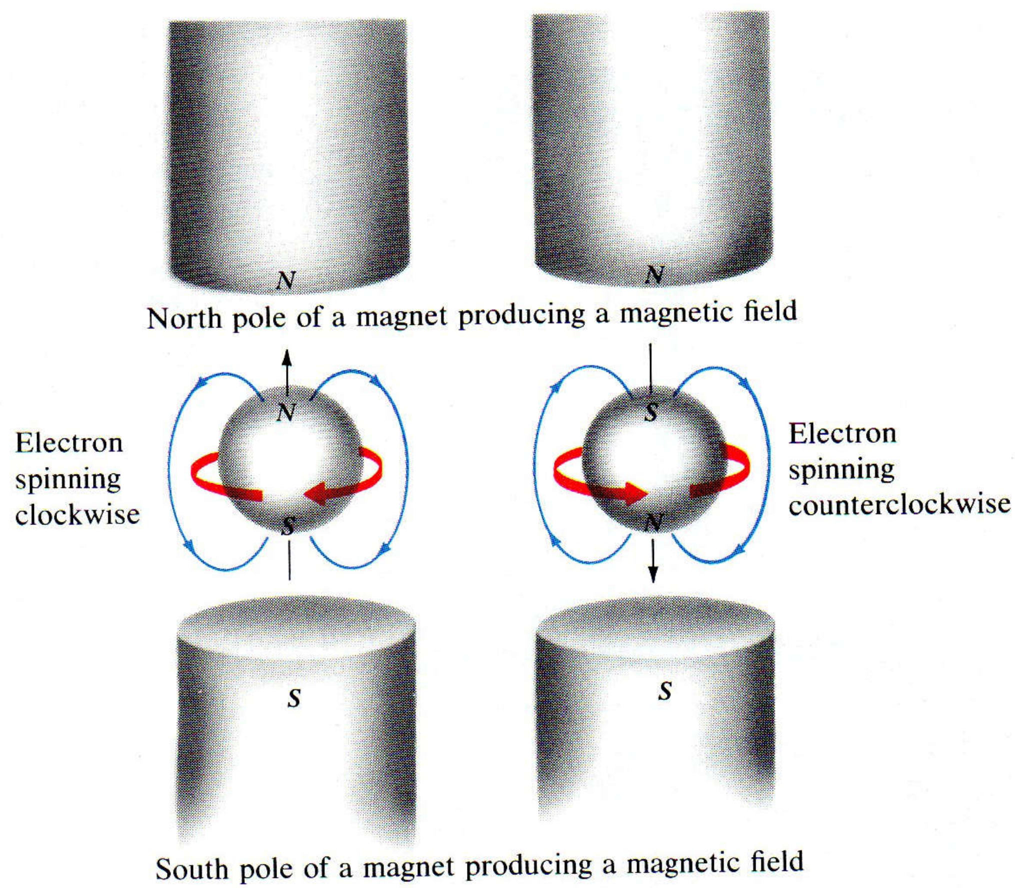


Figura 6.1 A experiência de Stern-Gerlach.

Átomos polieletrônicos

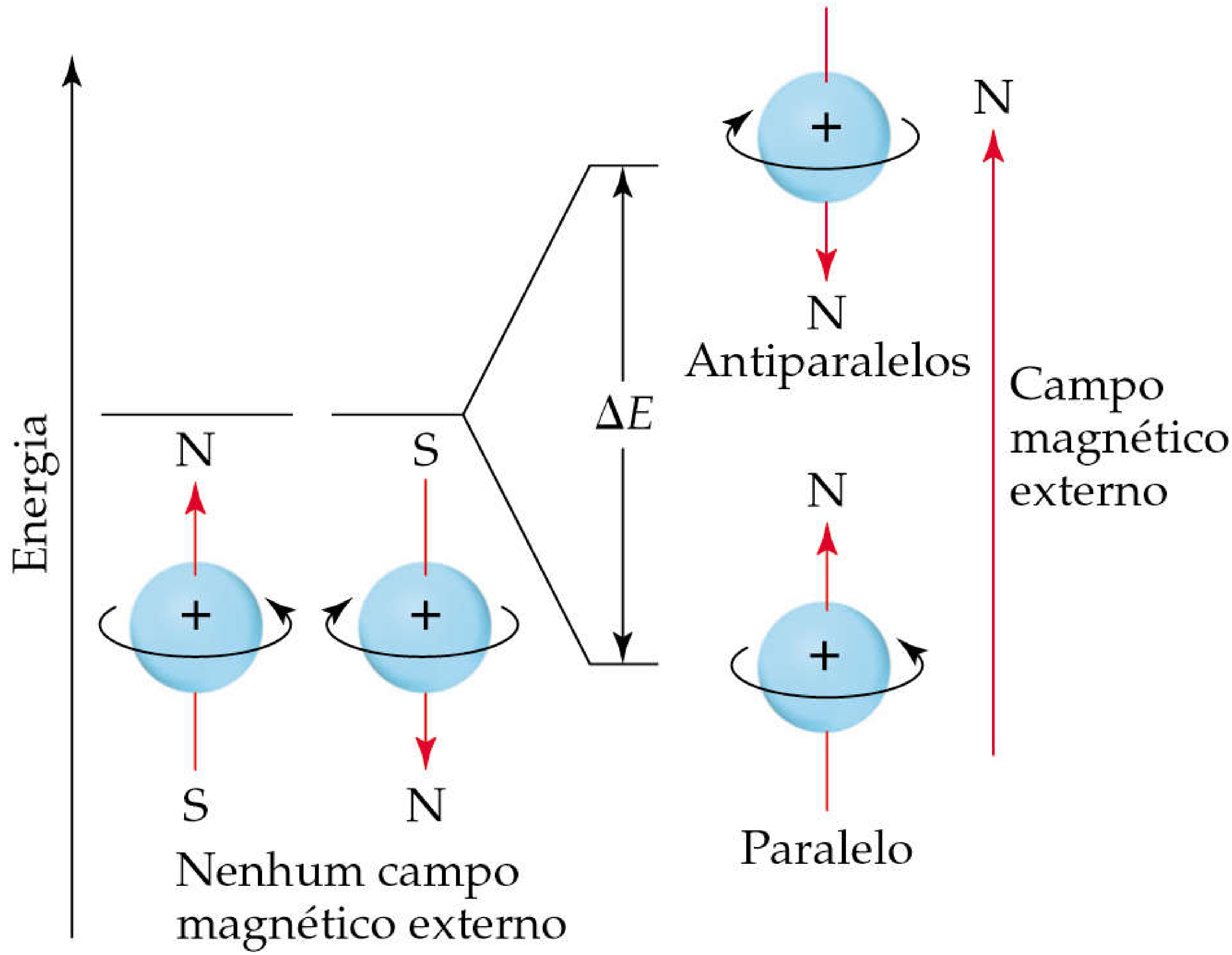
Spin eletrônico e o princípio da exclusão de Pauli

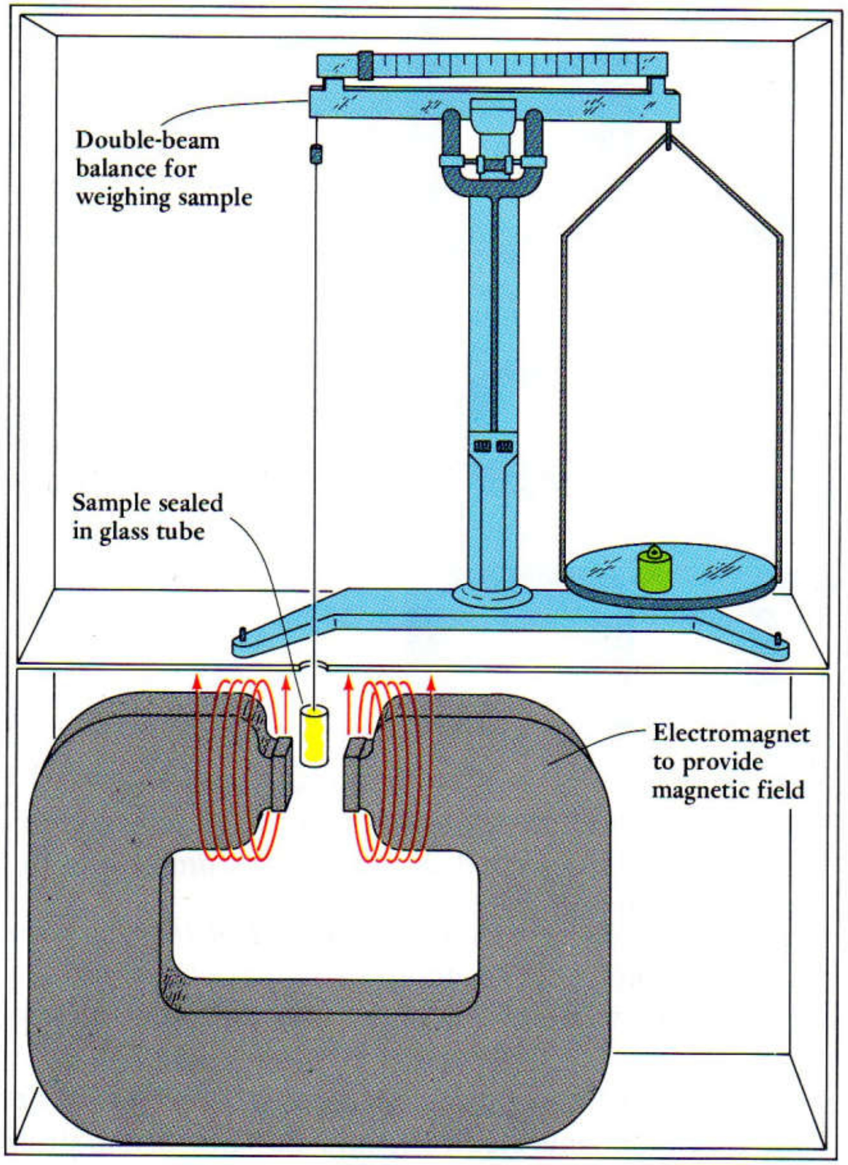


Átomos polieletrônicos

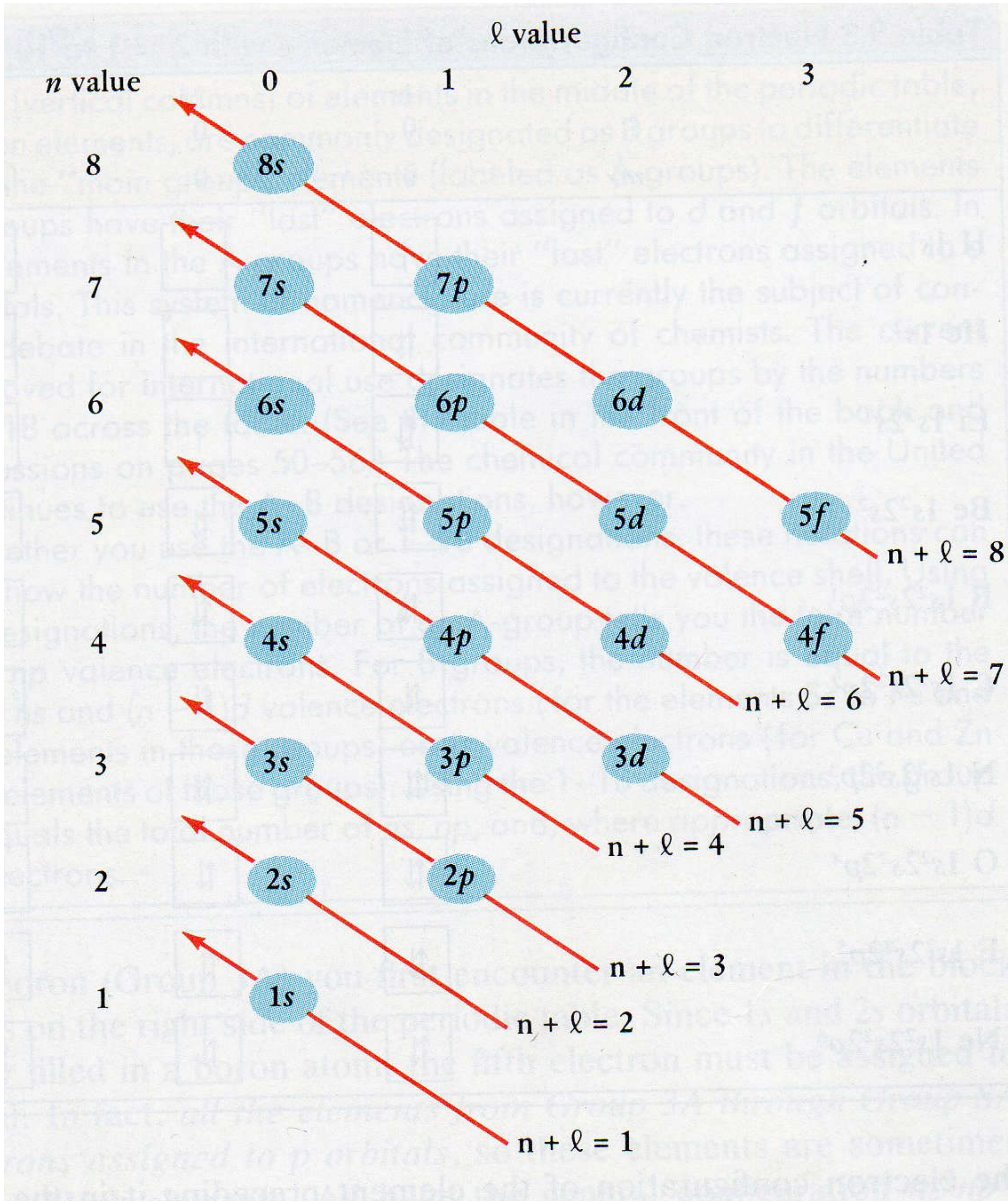
Spin eletrônico e o princípio da exclusão de Pauli

- Já que o spin eletrônico é quantizado, definimos m_s = número quântico de rotação = $\pm$ ½.
- **O princípio da exclusão de Pauli**: dois elétrons não podem ter a mesma série de 4 números quânticos. Portanto, dois elétrons no mesmo orbital devem ter spins opostos.

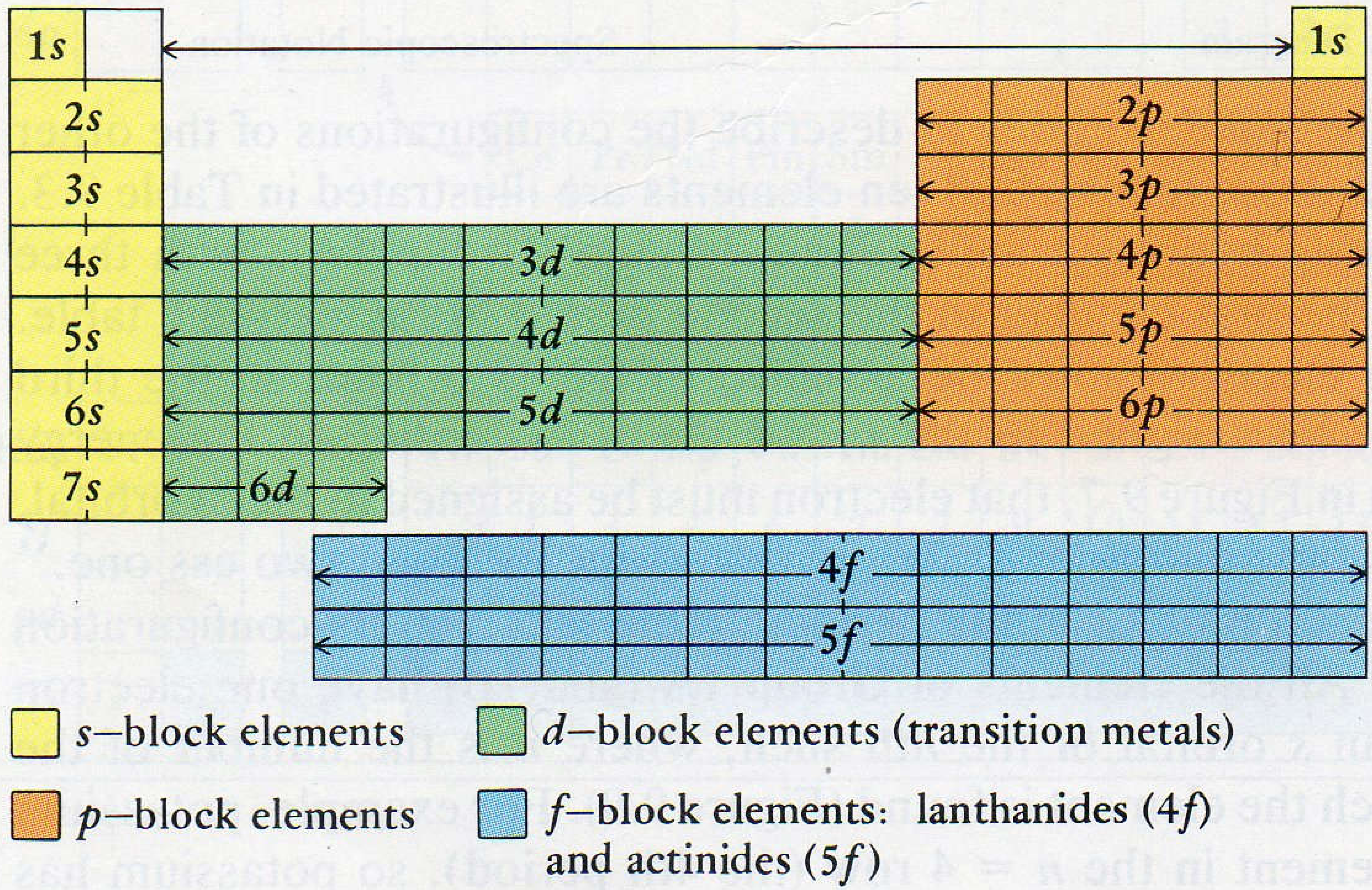

Energia
N
S
S
N
Nenhum campo
magnético externo
ΔE
N
Antiparalelos
N
Paralelo
N
Campo
magnético
externo



Double-beam
balance for
weighing sample
Sample sealed
in glass tube
Electromagnet
to provide
magnetic field



ℓ value
n value
0
1
2
3
8
7
6
5
4
3
2
1
8s
7s
7p
6s
6p
6d
5s
5p
5d
5f
4s
4p
4d
4f
3s
3p
3d
2s
2p
1s
n + ℓ = 8
n + ℓ = 7
n + ℓ = 6
n + ℓ = 5
n + ℓ = 4
n + ℓ = 3
n + ℓ = 2
n + ℓ = 1


1s
1s
2s
3s
4s
5s
6s
7s
2p
3p
4p
5p
6p
3d
4d
5d
6d
4f
5f
s—block elements
d—block elements (transition metals)
p—block elements
f—block elements: lanthanides (4f) and actinides (5f)