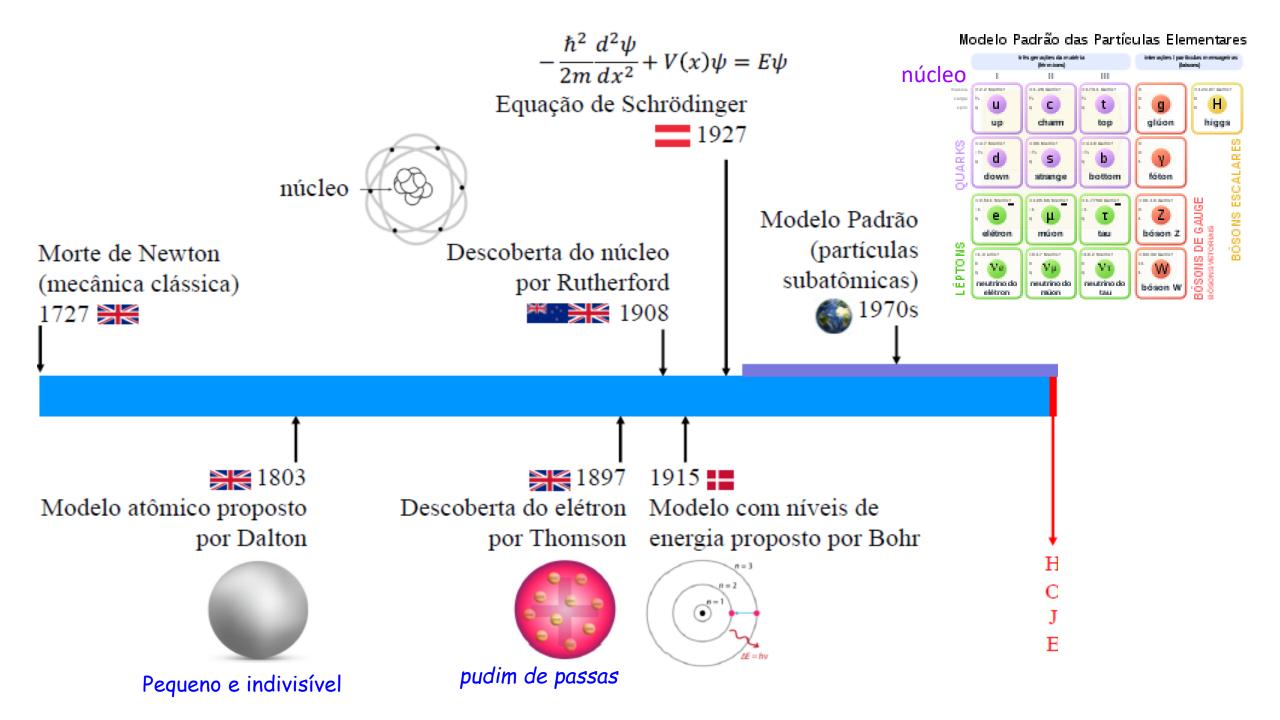
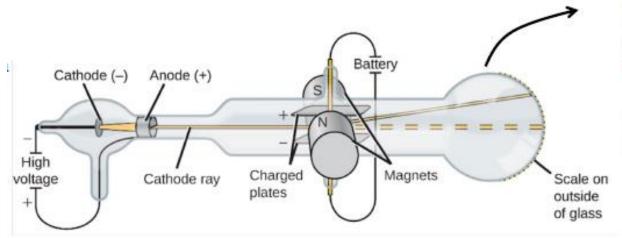
# Estrutura eletrônica dos átomos

QFL0605- Geologia Profa Denise F. S. Petri



# Descoberta do elétron

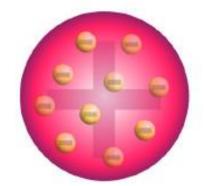
J J Thomson descobriu o elétron em 1897. Thomson trabalhava com raios catódicos.



Partículas eram as mesmas independente da fonte metálica.

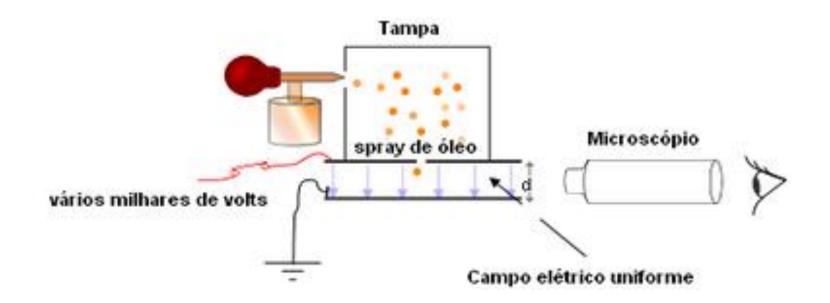
Thomson mediu  $e/m_c$  (carga/massa)

 $-1,76 \times 10^8 \text{ C/g}$ 

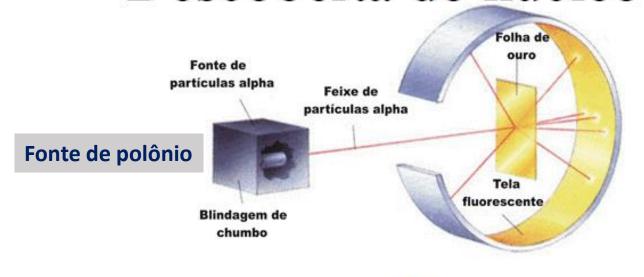


Modelo atômico de Thomson

Experimento de Thomson https://www.youtube.com/watch?v=4g0tX6WcUvo 1911 – Millikan determinou a <u>carga do elétron (- 1,602 x 10<sup>-19</sup> C) e massa do</u> <u>elétron 9,1 x 10<sup>-28</sup> g</u>. No experimento balanceou forças elétricas e gravitacionais em minúsculas gotas de óleo carregadas e suspensas entre dois eletrodos de metal.

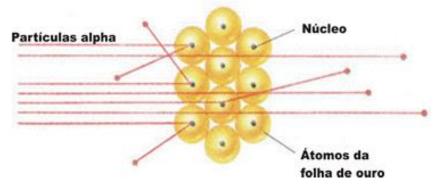


# Descoberta do núcleo



partícula alfa é uma partícula composta por dois <u>prótons</u> e dois <u>nêutrons</u>, tendo a mesma estrutura do <u>núcleo</u> do <u>átomo</u> de <u>hélio</u>. Portanto, a partícula alfa possui duas unidades de <u>carga</u> positiva e quatro <u>unidades de massa atômica</u>.

Núcleos de elementos <u>radioativos</u>, Z > 82

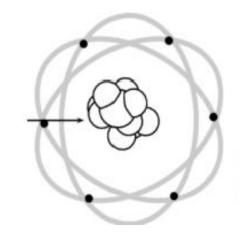


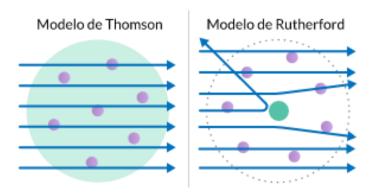
Modelo atômico de Rutherford

Mais tarde, prótons e nêutrons foram descritos

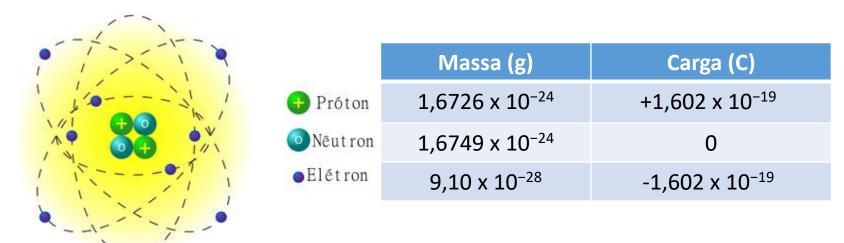
Experimento de Rutherford

https://www.youtube.com/watch?v=MN3WCcdwILI





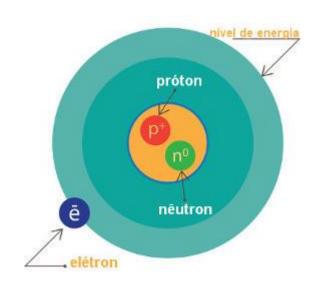
**1932** Chadwick descobriu a terceira partícula subatômica, o **nêutron.** Ele bombardeou um lâmina de berílio com radiação α (partículas positivas) e observou emissão de partículas neutras com massa (<u>1,6749 x 10<sup>-24</sup> g</u>) levemente maior que a dos prótons



#### Modelo de Rutherford-Bohr – Modelo planetário

"Os elétrons movem-se em órbitas circulares com alta velocidade, e cada órbita apresenta uma energia bem definida e constante (**nível de energia**) para cada elétron de um átomo."

- Similar ao sistema solar



#### Física clássica:

i) Moléculas como bolas elásticas. Explicava bem propriedades macroscópicas da matéria (por exemplo, pressão), mas falhava ao explicar as propriedades coesivas dos átomos e moléculas



ii) Qualquer quantidade de energia podia ser liberada num processo de radiação. Não era o que se observava nos experimentos

#### Física quântica:

- i) Baseada no conceito de ondas
   Onda = perturbação vibracional com transmissão de energia.
- ii) Energia liberada em quantidades discretas ou "pacotes" (quanta) (Max Planck 1990)

Max Planck (**1900**): átomos e elétrons emitem energia (E) em determinadas quantidades discretas, chamadas de quanta → teoria quântica

$$E = h\nu$$
 onde  $h$  é a constante de Planck = 6,63 x 10<sup>-34</sup> J x s

A energia deve ser quantizada, e um oscilador com frequência  $\nu$  só irá oscilar se houver energia suficiente.

Exercício: Em 1,0 s, uma lâmpada de mesa de 100 W (ou 100 J·s) emite 25 J de sua energia na forma de luz amarela (580 nm). O resto da sua energia é emitido como luz de diferentes cores e radiação infravermelha. Quantos fótons de luz amarela são gerados pela lâmpada em 1,0 s?

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \,\mathrm{J \cdot s}$$

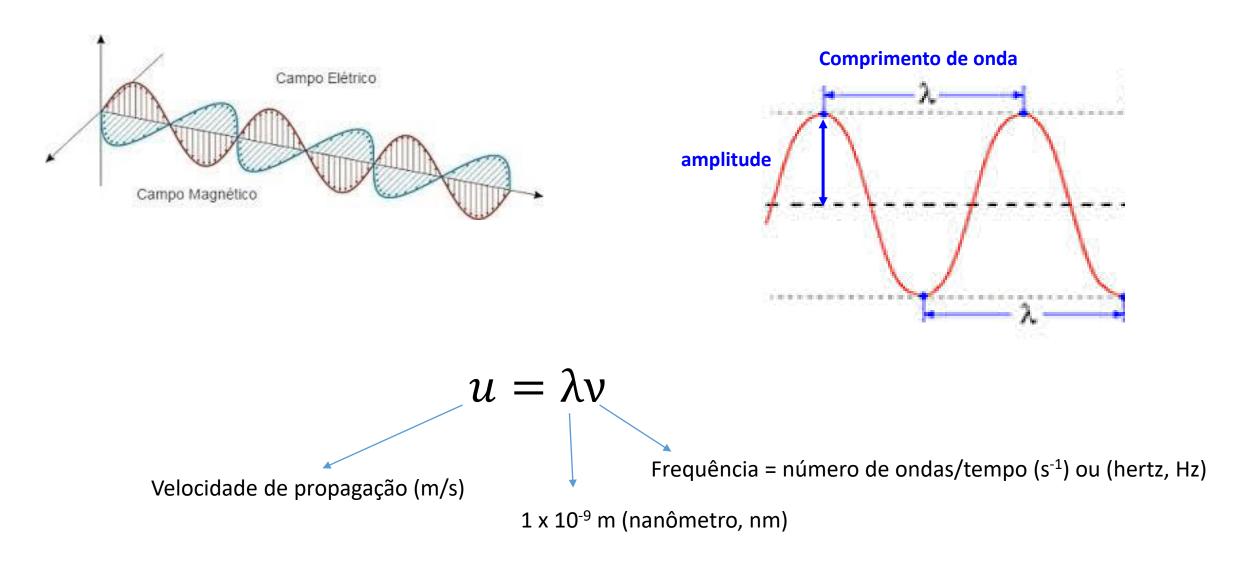
$$\nu = \frac{c}{\lambda} \qquad \qquad E_{f \acute{o}ton} = h \nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Número de fótons é a relação da energia total pela energia de um fóton

Número de fótons = 
$$\frac{E_{total}}{E_{fóton}} = \frac{E_{total}}{\frac{hc}{\lambda}} = \frac{E_{total} \cdot \lambda}{hc} = \frac{(25 \, J) \cdot (5,80 \cdot 10^{-7} m)}{(6,626 \cdot 10^{-34} \, J \cdot s) \cdot (3,0 \cdot 10^8 \, m \cdot s^{-1})}$$
7,3 · 10<sup>19</sup> fótons

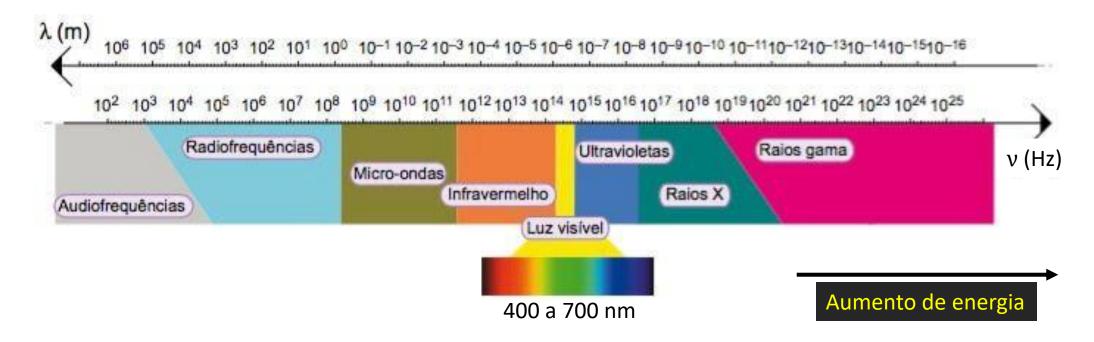
Max Planck: átomos e elétrons emitem energia em determinadas quantidades discretas, chamadas de quanta → teoria quântica

James C. Maxwell: luz visível é constituída por ondas eletromagnéticas que oscilam em planos perpendiculares entre si



No vácuo, a velocidade de propagação da luz (c) =  $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ 

$$c = \lambda v$$



Exemplo 7.1 O comprimento de onda da luz verde do semáforo está centrado em 522 nm, calcule a frequência dessa radiação.

$$c = \lambda v$$

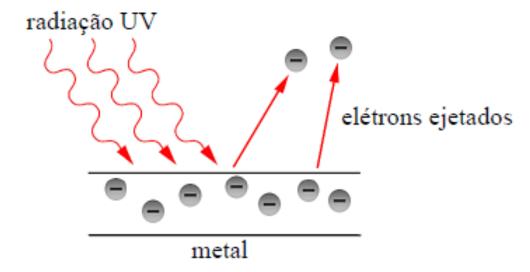
$$v = \frac{3 \times 10^8 m}{522 \times 10^{-9} m \times s} = 5,75 \times 10^{14} Hz$$

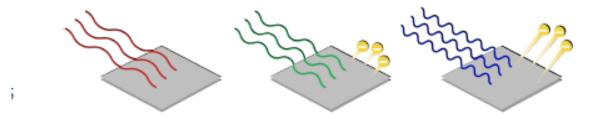
 $5,75 \times 10^{14}$  ondas passam por um ponto fixo a cada segundo



## Einstein (1905) e o Efeito Fotoelétrico

#### Luz como um feixe de partículas





Observações experimentais:

- Nenhum elétron é ejetado até que radiação tenha frequência acima de um determinado valor, característico do metal.
- 2- Os elétrons são ejetados imediatamente, por menor que seja a intensidade da radiação.
- 3- A energia cinética dos elétrons ejetados aumenta linearmente com a frequência da radiação incidente.

$$E = h\nu$$
  
 $h\nu = (m\nu^2)/2 + energia de ligação$ 

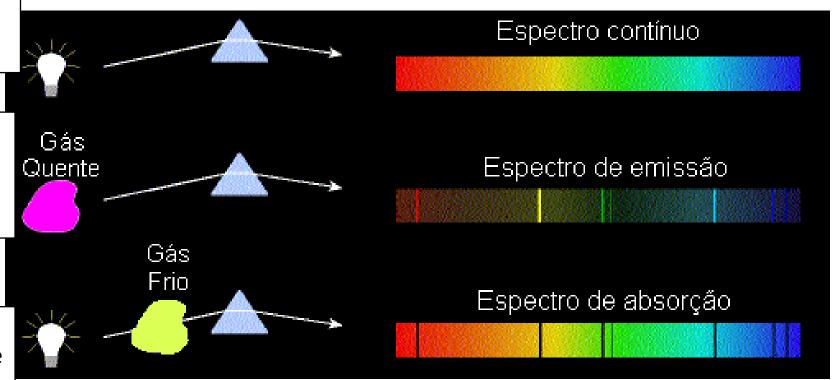
Energia incidente = Energia cinética do elétron arrancado +Energia de ligação do elétron no metal Relevância: espectroscopia de fotoelétrons com fonte de raios-X ou UV

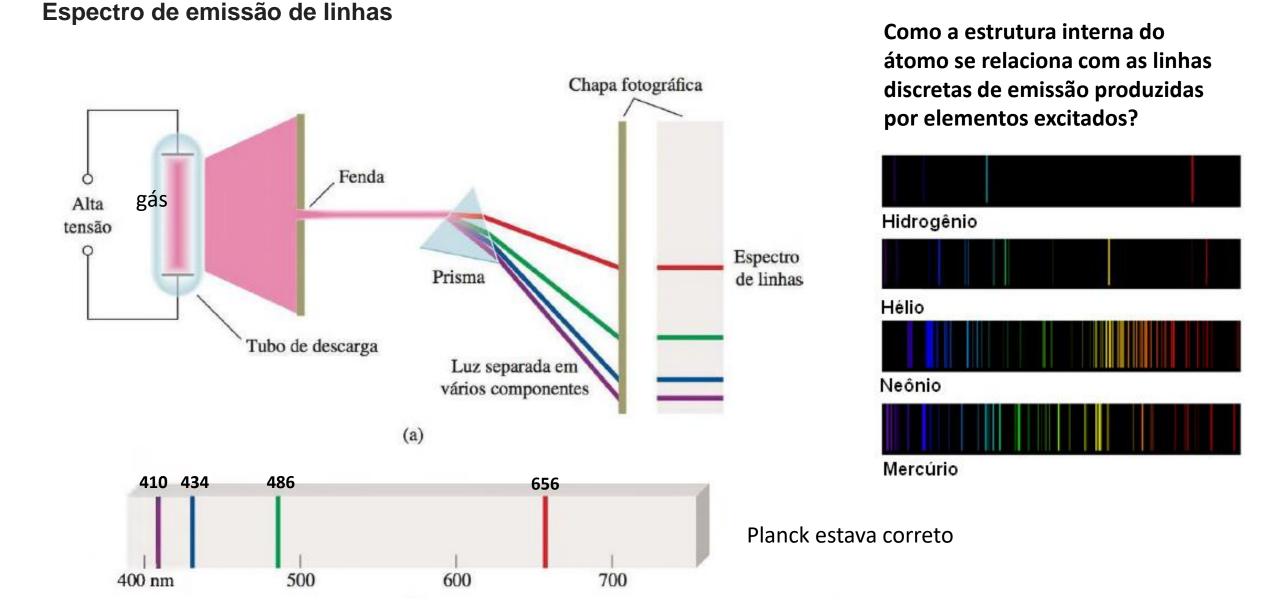
**Espectroscopia** = estudo da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria, permitiu entender o arranjo dos elétrons

Corpo opaco quente (sólido, líquido, gás) emite espectro contínuo = sobreposição de espectros de linha de emissão Espectro de emissão do sol

Espectro de emissão de fase gasosa = espectros de linha <u>brilhantes</u> de emissão em determinados comprimentos de onda, dependendo da composição química

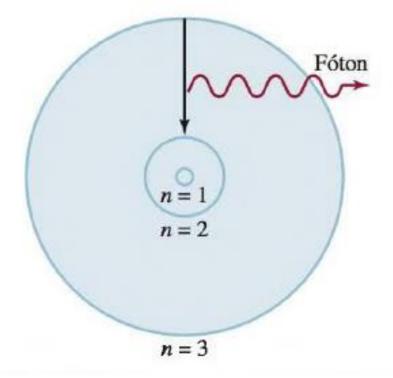
Espectro de absorção = espectros de linha **escuros** em determinados comprimentos de onda, , dependendo da composição química





https://pt.khanacademy.org/science/chemistry/electronic-structure-of-atoms/bohr-model-hydrogen/v/emission-spectrum-of-hydrogen

#### Teoria de Bohr - Espectro de emissão do átomo de H



Um elétron em uma órbita de maior energia (n= 3) passa para uma de menor energia (n= 2), emitindo um fóton com energia  $\mathbf{E} = \mathbf{h} \mathbf{v}$  onde  $\mathbf{h}$  é a constante de Planck = 6,63 x  $\mathbf{10}^{-34}$  J x s

$$E_n = -R_{\rm H} \left(\frac{1}{n^2}\right)$$

 $R_{\rm H}$  = Constante de Rydberg = 2,18 x 10<sup>-18</sup> J (energia no estado fundamental do elétron no H) n = número quântico principal (1, 2, 3 ...) Sinal negativo indica que energia do elétron no átomo é mais baixa do que a energia do elétron livre (E = 0)

#### Teoria de Bohr - Espectro de emissão do átomo de H

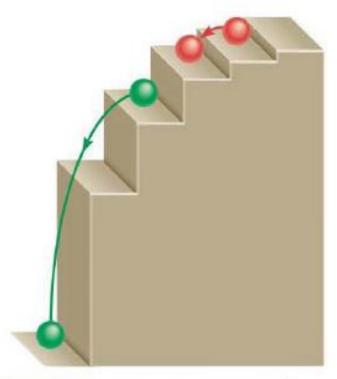


Figura 7.10 Uma analogia mecânica para os processos de emissão. A bola pode estar em qualquer degrau, mas não entre degraus.

Quando o elétron se encontra em n = 1, o valor de E se torna maior, mas mais negativo  $\rightarrow$  nível mais estável, **estado fundamental**, estado de menor energia.

No caso do H se n =  $1 \rightarrow$  **estado fundamental** Se n = 2,  $3 \rightarrow$  **estado excitado** (mais longe do núcleo)

A radiação promove a excitação dos elétrons para o estado excitado, quando eles retornam para o estado fundamental, emitem fótons de energia  ${\bf E}={\bf h}{\boldsymbol \nu}$ 

$$\Delta E = h\nu = R_{\rm H} \left( \frac{1}{n_{\rm i}^2} - \frac{1}{n_{\rm f}^2} \right)$$

Se o fóton é emitido,  $n_i > n_f$  e  $\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) < 0$ , portanto,  $\Delta E < 0$  (energia transferida para a vizinhança)

Se o fóton é absorvido, 
$$n_i < n_f e$$
  $\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) > 0$ , portanto,  $\Delta E > 0$ 

## Teoria de Bohr - Espectro de emissão do átomo de H

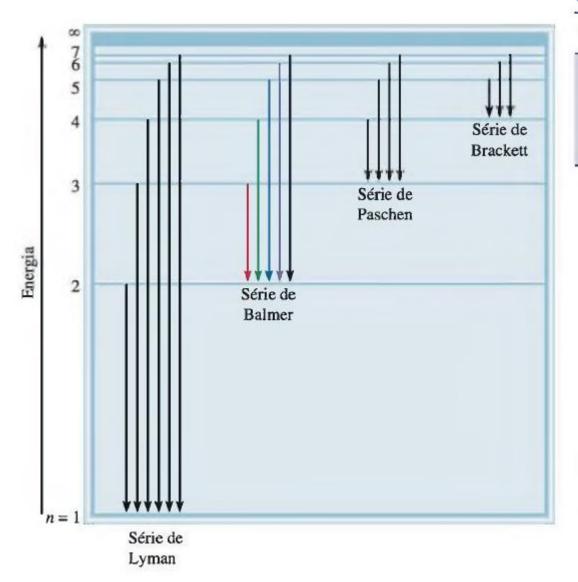
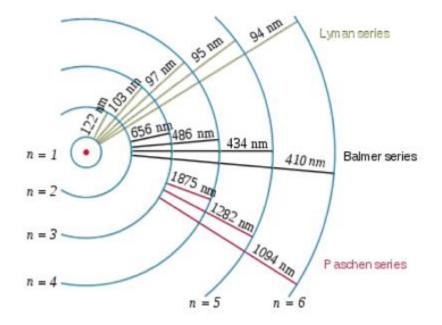


Tabela 7.1 As diversas séries do espectro de emissão do átomo de hidrogênio

Séries	n <sub>t</sub>	$n_i$	Região espectral
Lymann	1	2, 3, 4,	Ultravioleta
Balmer	2	3, 4, 5,	Visível e ultravioleta
Paschen	3	4, 5, 6,	Infravermelho
Brackett	4	5, 6, 7,	Infravermelho

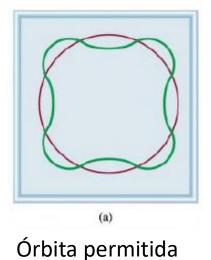


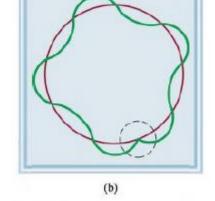
## Dualidade da Natureza do elétron: comportamento de partícula e onda – de Broglie

"Se um elétron se comporta como uma onda, o comprimento de onda (λ) tem que se ajustar à circunferência da órbita"

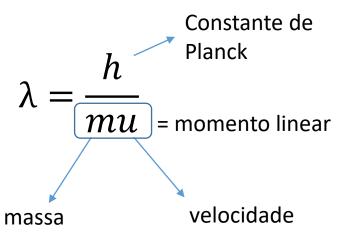
Uma partícula em movimento pode ser tratada como uma onda e uma onda pode exibir propriedades de uma partícula

# Elétron se comporta como uma onda estacionária





Órbita proibida



#### Exercício

Estime o comprimento de onda de (a) um próton movendo-se a 1/100 da velocidade da luz, e (b) uma bola de gude de massa 5,00 g viajando a  $1,00 \text{ m s}^{-1}$ . massa do próton =  $1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$
  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 

a) 
$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \, kg \cdot m^2 \cdot s^{-1}}{1,673 \cdot 10^{-27} \, kg \cdot \frac{2,998 \cdot 10^8}{100} / \frac{m \cdot s^{-1}}{100}} = 1,32 \cdot 10^{-13} m$$

b) 
$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \, kg \cdot m^2 \cdot s^{-1}}{5,00 \cdot 10^{-3} \, kg \cdot 1,00 \, m \cdot s^{-1}} = 1,32 \cdot 10^{-31} m$$
Muito pequeno p/ ser detectado

Princípio da incerterza de Heisenberg: é impossível determinar simultaneamente com certeza a posição (x) e momento linear (p) de uma partícula

Por exemplo, na tentativa de se medir a posição de uma partícula, é preciso que haja uma interação com ela. Esta interação irá influenciar seu momento. Quanto mais precisa é a medida de posição, maior é a interação com partícula, e então menos iremos saber sobre momento. 

Limitação física, não é limitação técnica

**Problema**: o modelo do Bohr não servia para explicar espectros de emissão de átomos contendo mais de 1 elétron, só servia para explicar o espectro de emissão do H, He<sup>+</sup> e Li<sup>2+</sup> (um único elétron)

Equação de Schrödinger: descreveu o comportamento e energia de partículas

A função de onda ( $\psi$ ) incorpora tanto a massa como o comportamento ondulatório das partículas  $\psi^2$  está relacionada com a probabilidade de encontrar a partícula em uma <u>dada região do espaço</u> e é proporcional à intensidade de luz  $\rightarrow$  mecânica quântica

ψ² define a distribuição da densidade eletrônica no espaço tridimensional (orbital) ao redor do núcleo

Bohr: elétron em uma órbita (linha) ao redor do núcleo Teoria Quântica: elétron em uma região orbital ao redor do núcleo

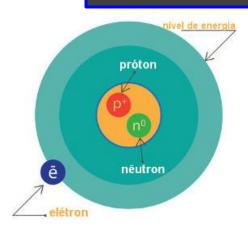


Figura 7.15 Representação da distribuição de densidade eletrônica ao redor do núcleo de um átomo de hidrogênio. Há uma elevada probabilidade de encontrar o elétron mais perto do núcleo.

Números quânticos: derivam da equação de Schrödinger e descrevem os estados de energia possíveis que um elétron pode assumir e a distribuição espacial dos elétrons nos átomos. Eles permitem identificar um elétron em qualquer <u>orbital atômico</u>

Orbital atômico representa a função de onda de um elétron em um átomo, ou seja, tem uma distribuição de densidade eletrônica característica

## Números quânticos: permitem identificar um elétron em qualquer orbital atômico

**Número Quântico Principal (n):** está relacionado com o **tamanho**, ou seja, com a distância média entre o elétron, em determinado orbital, e o núcleo. Só pode ter valores inteiros ("degraus da escada") 1, 2, 3 ...

Número Quântico de Momento Angular ( $\ell$ ): está relacionado com o "formato" do orbital  $\rightarrow \ell = n - 1$ 

$\ell$	0	1	2	3	4	5	
Nome do orbital	s	Р	d	f	g	h	

Um conjunto de orbitais com o mesmo valor de n é chamado de "camada". Um ou mais orbitais com os mesmos valores de n e  $\ell$  = n são chamados de "subcamada"

Número Quântico Magnético ( $m_{\ell}$ ): descreve a orientação do orbital no espaço  $\rightarrow$  Para um certo valor de  $\ell$ , há  $m_{\ell}$  = 2  $\ell$  + 1  $-\ell$ ,  $(-\ell+1)$ , ... 0, ...  $(+\ell-1)$ ,  $+\ell$  para  $\ell$  = 0,  $m_{\ell}$  = 0

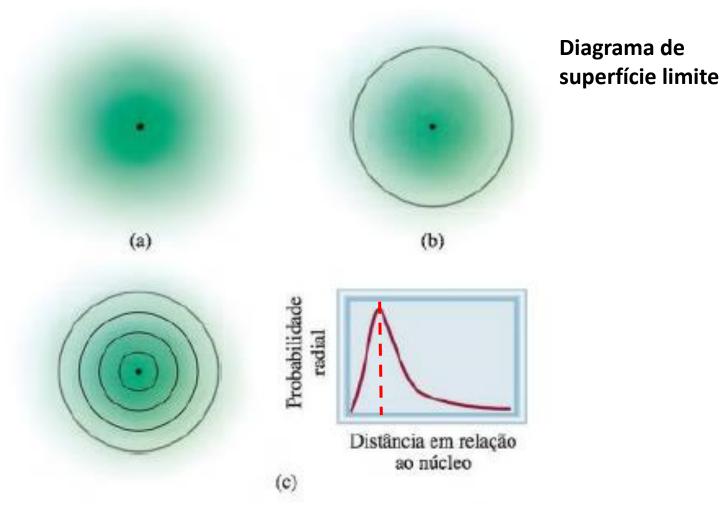
Número Quântico de Spin Eletrônico ( $m_s$ ): descreve a rotação dos elétrons em torno de seu próprio eixo  $m_s = + \frac{1}{2}$  ou -  $\frac{1}{2}$ 

Tabela 7.2 Relação entre os números quânticos e os orbitais atômicos

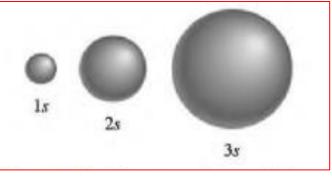
п	$\ell = n - 1$	$m_{\ell}$ = 2 $\ell$ + 1	Número de orbitais	Designações dos orbitais atômicos
1	0	0	1	1 <i>s</i>
2	0	0	1	2s
	1	-1,0,1	3	$2p_x, 2p_y, 2p_z$
3	0	0	1	3s
	1	-1,0,1	3	$3p_x$ , $3p_y$ , $3p_z$
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5	$3d_{xy}$ , $3d_{yz}$ , $3d_{xz}$
				$3d_{x2-y2}$ , $3d_{z2}$
		•		
		*		

## Orbitais **s** ( $\ell = 0$ ) - esferas

Figura 7.18 (a) Distribuição da densidade eletrônica no orbital 1s do hidrogênio. A densidade eletrônica diminui rapidamente à medida que a distância em relação ao núcleo aumenta. (b) Diagrama de superficie limite do orbital 1s do hidrogênio. (c) Um modo mais realista de visualizar a distribuição de densidade eletrônica é dividir o orbital 1s em camadas estreitas concêntricas. A representação da probabilidade de encontrar o elétron em cada camada, denominada probabilidade radial, em função da distância em relação ao núcleo mostra um máximo situado a 52,9 pm. È interessante notar que esse valor de distância é igual ao raio da órbita mais interna no modelo de Bohr.



Tamanho aumenta com *n* 



# Orbitais p começam com n=2 ( $\ell=1, m_{\ell}=-1, 0, +1$ ) - lóbulos

Figura 7.20 Os diagramas de superficie limite dos três orbitais 2p. Estes orbitais têm a mesma forma e energia, mas as suas orientações são diferentes. Os orbitais p de números quânticos principais superiores têm formas semelhantes.

# Orbitais *d* começam com n = 3 ( $\ell = 2$ , $m_{\ell} = -2$ , -1, 0, +1, +2)

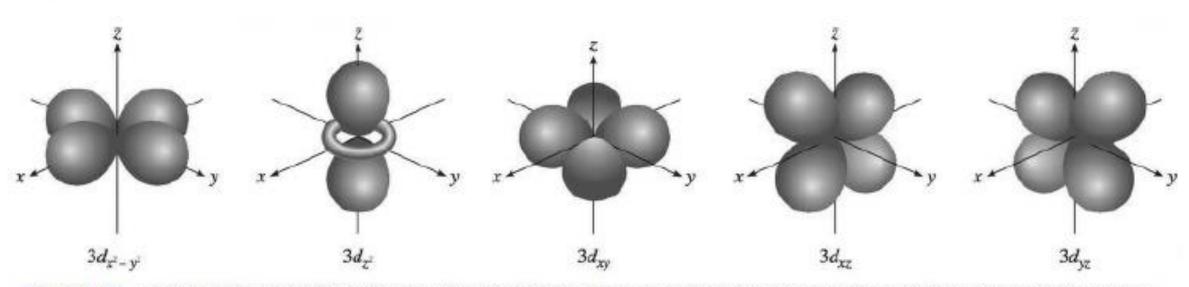


Figura 7.21 Diagramas de superfície limite dos cinco orbitais 3d. Apesar de o orbital 3d<sub>x</sub> ter uma forma diferente, é equivalente aos outros quatro orbitais em todos os outros aspectos. Os orbitais d com números quânticos superiores têm formas semelhantes.

#### Energias dos orbitais

#### Átomo de H

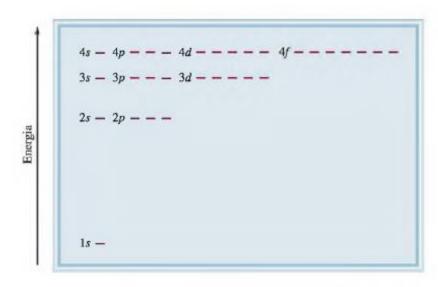


Figura 7.22 Níveis energéticos dos orbitais em um átomo de hidrogênio. Cada pequena linha horizontal representa um orbital. Os orbitais com o mesmo número quântico principal (n) têm a mesma energia.

#### Átomo polieletrônico

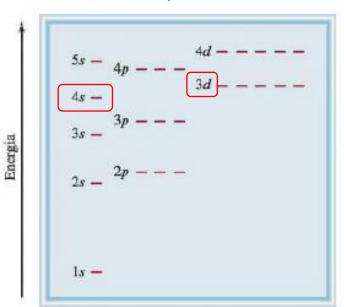


Figura 7.23 Níveis energéticos dos orbitais em um átomo polieletrônico. Note que o nível de energia depende tanto dos valores de n quanto dos valores de ℓ.

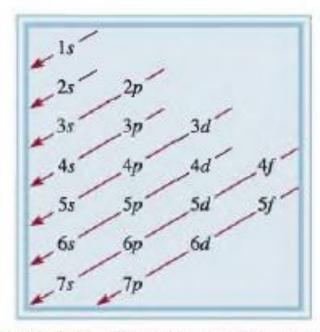


Figura 7.24 Ordem pela qual as subcamadas atômicas são preenchidas em um átomo polieletrônico. Começar pelo orbital 1s e progredir seguindo a direção das setas: 1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < · · ·

Exercício: Escreva os números quânticos para um átomo de Hidrogênio no estado fundamental.

```
n = 1
\ell = 0
m_{\ell} = 0
m_{s} = \pm 1/2
```

O que isso significa?

O elétron está na primeira camada, na subcamada s, que tem apenas uma orientação possível (esfera), e pode assumir qualquer um dos spins.

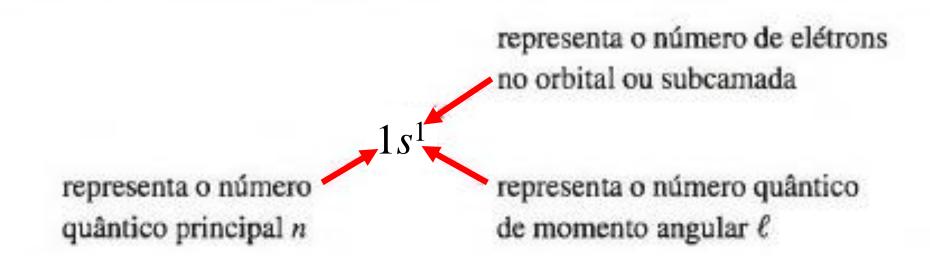
**Exercício**: Em um determinado estado, os três números quânticos do elétron de um átomo de Hidrogênio são n = 4,  $\ell = 2$  e  $m_{\ell} = -1$ 

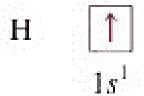
Em qual tipo de orbital este elétron está localizado?

O elétron está no orbital 4d (estado excitado)

## Configuração Eletrônica: distribuição dos elétrons nos vários orbitais atômicos.

Estado fundamental → número de elétrons = número de prótons = número atômico (Z)





Princípio de exclusão de Pauli:

"Dois elétrons em um átomo não podem ter o mesmo conjunto de quatro números quânticos".

Significa que se dois elétrons em um átomo tiverem os mesmos valores de n,  $\ell$  e  $m_{\ell}$ , ou seja, se estiverem no mesmo orbital atômico, então eles devem ter valores diferentes de  $m_s$ 

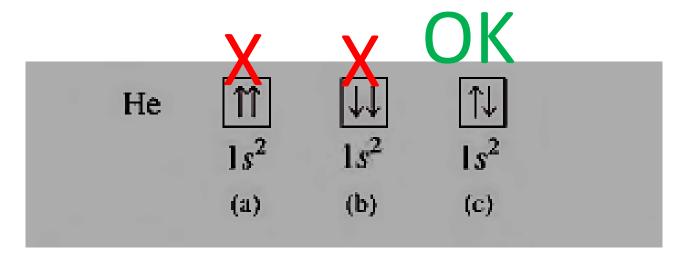
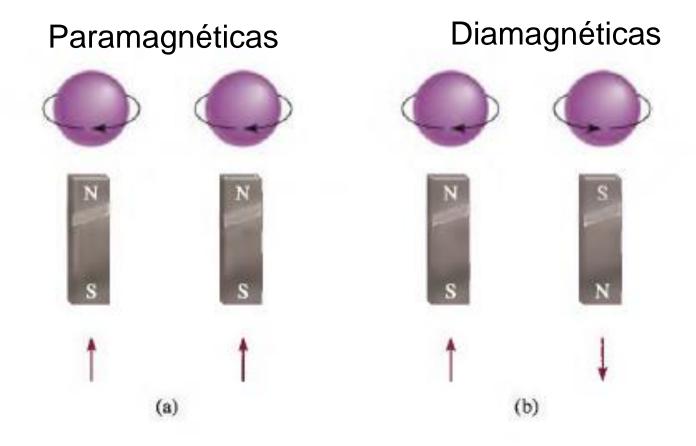


Figura 7.25 Os spins (a) paralelos e (b) antiparalelos de dois elétrons. Em (a) os dois campos magnéticos reforçam--se mutuamente. Em (b) os dois campos magnéticos anulam-se.



## Efeito da Blindagem em Átomos Polieletrônicos

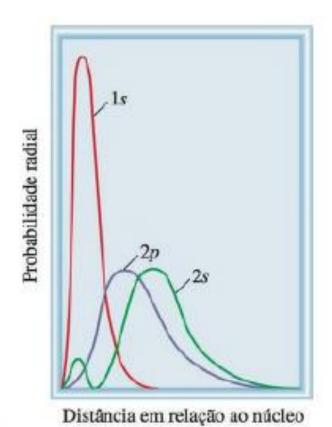
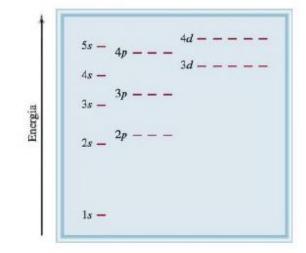


Figura 7.27 Probabilidade radial (ver Figura 7.18) para as orbitais 1s, 2s e 2p. Os elétrons 1s blindam efectivamente os elétrons 2s e 2p do efeito do núcleo. A orbital 2s é mais penetrante do que a orbital 2p.

2s e 2p > 1s, portanto, elétrons localizados em 2s e 2p estão mais afastados do núcleo e sofrem blindagem pelos elétrons 1s, reduzindo a atração pelo núcleo

Embora os elétrons no orbital 2s passem mais tempo afastados do núcleo do que os elétrons no orbital 2p, a densidade eletrônica perto do núcleo é maior para os elétrons 2s (pico menor)

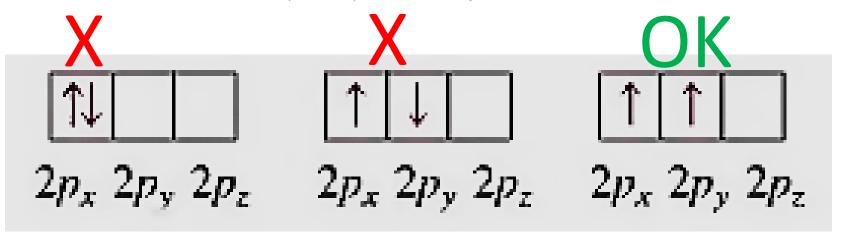


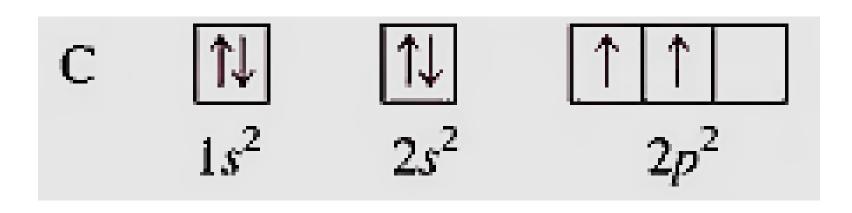


Consequência: é mais fácil remover um elétron do orbital 2p do que 2s, porque 2s está mais estabilizado pela força de atração exercida pelo núcleo, ou seja, 2s tem energia menor do que 2p

Regra de Hund: " o arranjo mais estável dos elétrons em subcamadas é aquele que contém o maior número de spins paralelos"

Configuração eletrônica do carbono (Z = 6)  $1s^22s^22p^2$ 





# Princípio da Construção (Aufbau): os elétrons são gradualmente adicionados aos orbitais atômicos para formar os elementos

Tabela 7.3 As configurações eletrônicas dos elementos no estado fundamental\*

carbono (Z = 6) $1s^22s^22p^2$
15
2s 2p
3s 3p 3d
4s 4p 4d 4f
5s 5p 5d 5f
65,6p,6d

Número atômico	Símbolo	Configuração eletrônica	Número atômico	Símbolo	Configuração eletrônica	Número atômico	Símbolo	Configuração eletrônica
1	Н	1s <sup>I</sup>	39	Y	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>1</sup>	77	Ir	$[Xe]6s^24f^{14}5d^7$
2	He	$1s^2$	40	Zr	$[Kr]5s^24d^2$	78	Pt	$[Xe]6s^14f^{14}5d^9$
3	Li	[He]2s1	41	Nb	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>4</sup>	79	Au	$[Xe]6s^14f^{14}5d^{10}$
4	Ве	[He]2s <sup>2</sup>	42	Mo	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>5</sup>	80	Hg	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}$
5	В	$[He]2s^22p^1$	43	Tc	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>	81	T1	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^1$
6	C	[He] $2s^22p^2$	44	Ru	$[Kr]5s^{1}4d^{7}$	82	Pb	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$
7	N	$[He]2s^22p^3$	45	Rh	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>8</sup>	83	Bi	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$
8	0	$[He]2s^22p^4$	46	Pd	[Kr]4d <sup>10</sup>	84	Po	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$
9	F	[He] $2s^22p^5$	47	Ag	$[Kr]5s^{1}4d^{10}$	85	At	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$
10	Ne	$[He]2s^22p^6$	48	Cd	$[Kr]5s^24d^{10}$	86	Rn	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$
11	Na	[Ne]3s1	49	In	$[Kr]5s^24d^{10}5p^1$	87	Fr	[Rn]7s <sup>1</sup>
12	Mg	[Ne]3s <sup>2</sup>	50	Sn	$[Kr]5s^24d^{10}5p^2$	88	Ra	$[Rn]7s^2$
13	Al	$[Ne]3s^23p^1$	51	Sb	$[Kr]5s^24d^{10}5p^3$	89	Ac	$[Rn]7s^26d^1$
14	Si	[Ne] $3s^23p^2$	52	Te	$[Kr]5s^24d^{10}5p^4$	90	Th	$[Rn]7s^26d^2$
15	P	$[Ne]3s^23p^3$	53	Ĭ	$[Kr]5s^24d^{10}5p^5$	91	Pa	$[Rn]7s^25f^26d^1$
16	S	$[Ne]3s^23p^4$	54	Xe	$[Kr]5s^24d^{10}5p^6$	92	U	$[Rn]7s^25f^36d^1$

<sup>\*</sup> O símbolo [He] é denominado de cerne de hélio e representa 1s². [Ne] é denominado de cerne de neônio e representa 1s²2s²2p²6. [Ar] é denominado de cerne de X argônio e representa [Ne]3s²3p²6. [Kr] é denominado de cerne de criptônio e representa [Ar]4s²3d¹0p²6. [Xe] é denominado de cerne de xenônio e representa [Kr]5s²4d¹05p²6. [Rn] é denominado de cerne de radônio e representa [Xe]6s²4f¹45d¹06p²6.

Referência:

Capítulo 7 do livro do R. Chang, Química Geral

https://eaulas.usp.br/portal/video.action?idItem=14795

Link para o Laboratório Nacional de Luz Sincrotron localizado em Campinas <a href="https://www.lnls.cnpem.br/sirius/">https://www.lnls.cnpem.br/sirius/</a>