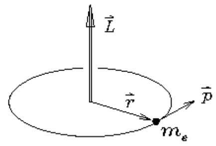
Física IV – Poli – Engenharia Elétrica: *18ª Aula* (23/10/2014)

Prof. Alvaro Vannucci

Na última aula vimos: Grandezas físicas relacionadas com os números quânticos:

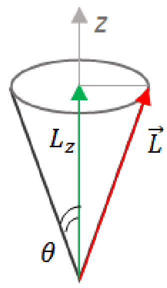
(i) *Número quântico orbital (azimutal) $l \rightarrow$ Momento Angular Orbital* L :

$$\boxed{|\vec{L}| = L = \sqrt{l(l+1)}\hbar}$$



(ii) *Número quântico magnético* $m_l \rightarrow$ *Componente* L_z *do Momento Angular Orbital* $\vec{L}$:

$\boxed{L_z = m_l\hbar}$; sendo que $\boxed{\cos\theta = \dfrac{L_z}{|\vec{L}|} = \dfrac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}}$



(iii) *Número quântico de spin* $m_s \rightarrow$ *componente* S_z *do mom. angular de spin* $\vec{S}$:

$\boxed{S_z = m_s\hbar = \pm\dfrac{1}{2}\hbar}$; sendo que $\boxed{|\vec{S}| = S = \sqrt{s(s+1)}\hbar}$ e $\underline{s = 1/2}$, sempre!

- Sendo que o *momento de dipolo magnético de spin do elétron* ($\vec{\mu}_s$) está relacionado com o *momento angular de spin* ($\vec{S}$) pela equação:

$$\boxed{\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m}\vec{S}}$$

- De forma que a componente μ_{s_z} do momento de dipolo magnético de spin será:

$$\mu_{s_z} = \pm\frac{e\hbar}{2m} = \pm 9{,}27\times10^{-24}\ J/T \ \equiv \textit{Magneton de Bohr}\ (\mu_B)$$

Tabela Periódica – *Princípio de Exclusão de Pauli*

> *"Em um átomo, dois elétrons quaisquer nunca poderão ter o mesmo conjunto de números quânticos n, l, m_l e m_s; ou seja, os dois elétrons nunca estarão no mesmo estado quântico"*

- Este enunciado (1925) de Wolfgang Pauli (que levou muito em consideração as observações empíricas) estabelece uma maneira de entendermos como os elétrons de um átomo se posicionam nos vários estados quânticos disponíveis.

- Nesta parte do curso, vamos definir um "*orbital* " do átomo como sendo um estado do átomo caracterizado pelos números quânticos n, l e m_l ; de forma que, pelo *princípio de exclusão de Pauli*, no máximo dois elétrons apenas poderão preencher um mesmo orbital (correspondentes a $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$).
- Vamos definir também uma *camada eletrônica* como representando o conjunto de estados quânticos do átomo que têm o mesmo número quântico principal (n).
- Para entendermos a tabela periódica dos elementos químicos, não podemos fazer uso diretamente da equação de Schrödinger.
- Isto porque, se os elétrons de um átomo qualquer interagem com o núcleo de uma forma padronizada, a interação entre eles (potencial de interação $U(r)$) é muito difícil de se estabelecer.
- Assim, para se compreender a estrutura eletrônica de um átomo qualquer devemos considerar o preenchimento dos níveis eletrônicos (dos orbitais) a partir dos estados de mais baixas energias até os elétrons "mais externos" (elétrons de valência), que serão os principais responsáveis pelas ligações químicas.
- Assim, neste processo de preenchimento dos diversos estados quânticos do átomo devemos ter em mente <u>duas regras básicas</u>:

  1ª Regra: Os orbitais são preenchidos sempre a partir do de menor energia

  2ª *Regra (Regra de Hund):* Quando duas ou mais possibilidades de preenchimento existirem, envolvendo a mesma energia, o preenchimento dos orbitais dá-se de forma a possibilitar o maior número possível de *elétrons não emparelhados* (há algumas exceções para esta regra).
- Note que a camada $n = 2$, por exemplo, tem duas sub-camadas: a $l = 0$ com um orbital ($m_l = 0$) e a $l = 1$ com três orbitais ($m_l = 0, -1, +1$).
- De forma que esta camada (com quatro orbitais) pode abrigar até oito elétrons, enquanto que a camada seguinte ($n = 3$, com três sub-camadas) pode abrigar até 18 elétrons (nove orbitais). Em geral, cada camada tem $2n^2$ elétrons.
- No caso do átomo de hidrogênio, a configuração eletrônica (estado fundamental) será:

$$1s^1$$

um elétron no orbital

$n = 1$

$l = 0 \ (m_l = 0)$

- Representação gráfica de preenchimento orbital (do hidrogênio):

$$H(Z = 1): \ \boxed{\uparrow} \qquad (\text{ou } \boxed{\downarrow}\ )$$

- Quanto aos demais átomos da tabela periódica:

❖ Átomo de *Hélio* ($He \rightarrow Z=2$): Configuração eletrônica: $1s^2$ ($n=1$, $l=0$, $m_l=0$, $m_s=+1/2$ e $-1/2$) $\boxed{\uparrow\downarrow}$

❖ *Lítio* ($Li \rightarrow Z=3$): $1s^2\ 2s^1$ $\boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow}$ (ou $\boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\downarrow}$)

❖ *Berílio* ($Be \rightarrow Z=4$): $1s^2\ 2s^1$ $\boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow\downarrow}$

❖ *Boro* ($B \rightarrow Z=5$): $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ $\boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow}$

➢ Note, neste caso do *boro*, que o conjunto dos números quânticos correspondentes ao elétron no sub-nível *2p* serão:

$$\begin{cases} n=2 \\ l=1 \\ m_l=-1,\ 0 \text{ ou } +1\ ;\ \text{sendo que em cada caso } m_s=+1/2 \ \ ou -1/2 \end{cases}$$

➢ No total, tem-se então 6 possibilidades de conjunto de números quânticos todos com mesma energia para este elétron.

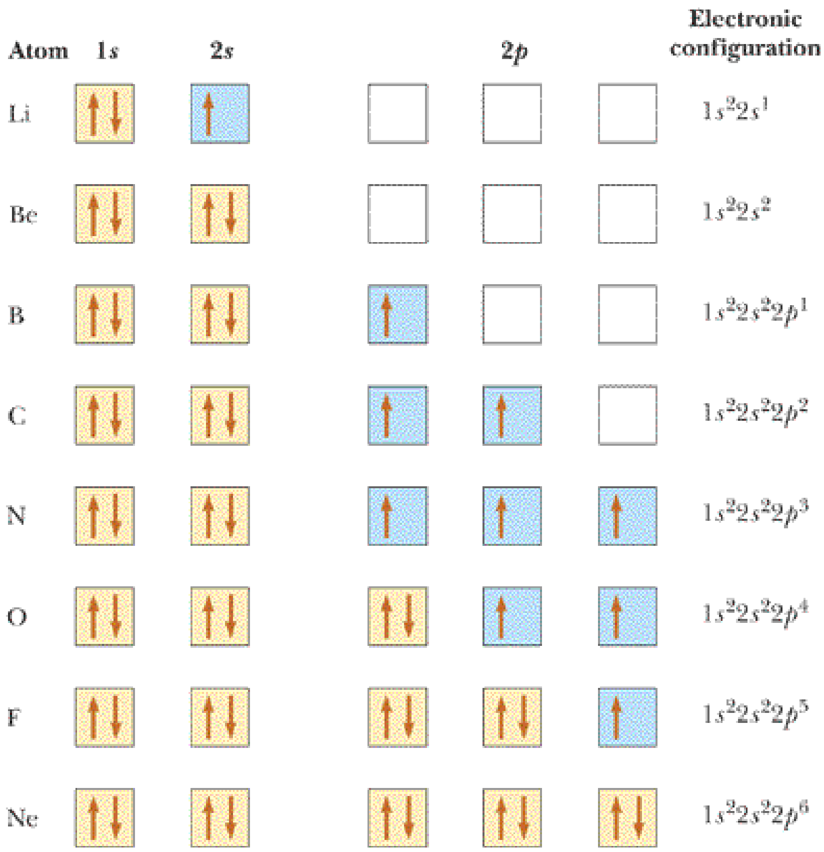
➢ *Carbono* ($C \rightarrow Z=6$): $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ (possibilidades)

$\boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow\downarrow}$

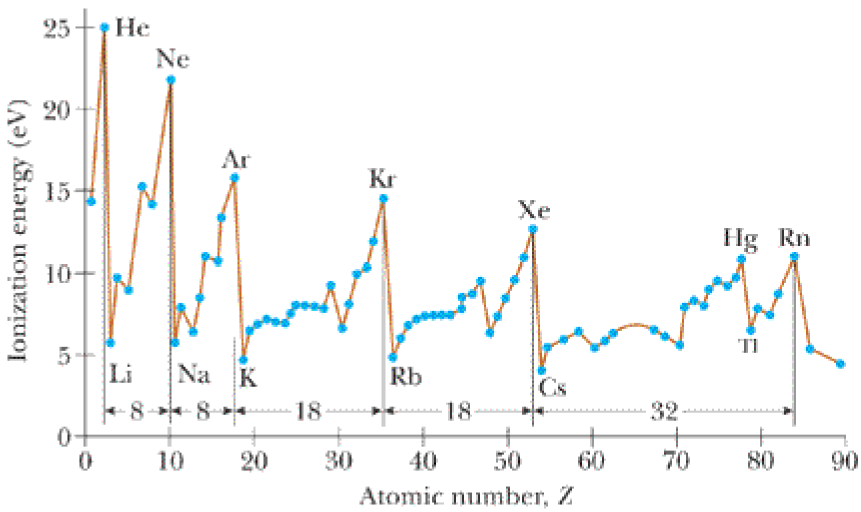
$\boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow\downarrow}\ \boxed{\uparrow}\ \boxed{\uparrow}$

➢ Veja que os dois elétrons de valência têm agora duas possibilidades de preenchimento que envolvem o mesmo estado energético; mas pela regra de Hund (proposta a partir de observações experimentais), *a segunda alternativa*, que envolve os dois elétrons desemparelhados, é a <u>correta</u>.

➢ Na figura seguinte encontram-se relacionados os demais elementos da tabela periódica:

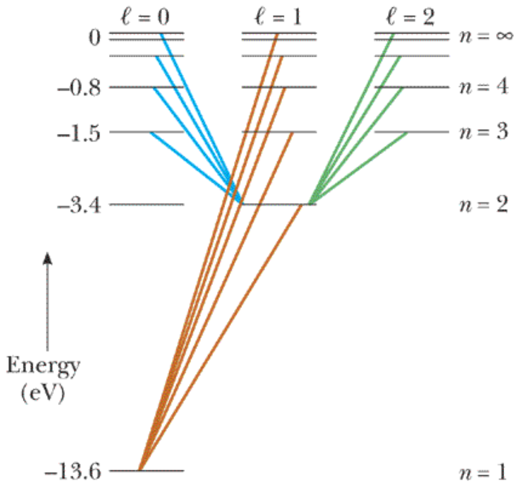


- É interessante notar que a energia com que um elétron de valência encontra-se preso ao núcleo de um átomo (que corresponde à ***energia de ionização*** deste átomo, como mostra a figura abaixo) aumenta significantemente até ocorrer o preenchimento de cada camada do átomo.



- Sabendo agora que há vários estados atômicos (orbitais) disponíveis para serem ocupados pelo elétron, vamos retornar a discussão anteriormente realizada sobre o decaimento do átomo de hidrogênio de um estado excitado para o seu estado fundamental.

- Na figura abaixo, temos as transições disponíveis (permitidas), com consequente emissão de um fóton com frequência $f = \Delta E/\hbar$:



- Note que se o átomo for excitado de forma que o elétron preencha um orbital qualquer correspondente a $l = 1$, a única forma do sistema decair para o estado fundamental é através da emissão de *um único fóton* com energia $E_f = E_{n_i} - E_{n_f}$; enquanto que se o número quântico orbital do estado excitado for $l = 2$, então o decaimento só ocorrerá com a emissão de *dois* fótons.

- Frente a estas constatações ficou estabelecido que uma transição de um nível atômico para outro, de qualquer átomo, só poderá ocorrer se forem satisfeitas duas *Regras de Seleção*:
  $\boxed{\Delta l = \pm 1}$ *e* $\boxed{\Delta m_l = 0 \text{ ou } \pm 1}$

- Observe então que se em um decaimento atômico o momento angular orbital se modifica, então, devido à necessidade de conversação de momento, o fóton emitido terá momento anular $s = 1$.

- Um fóton possui, portanto, *energia*, *momento linear* e *momento angular*.

- Agora, como já vimos anteriormente, a energia dos átomos hidrogenoides (He^+, Li^{++}, ...) são dadas por:

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2} Z^2 \,(eV) \quad ; \quad Z \equiv \text{número atômico}$$

- Para átomos *multieletrônicos* (com mais de um elétron), a carga elétrica nuclear *Ze* é, em grande parte, "*blindada*" pelos elétrons das camadas mais internas.

- De forma que, em muitas situações, pode-se considerar os elétrons de valência interagindo com uma *carga interna efetiva* Z_{ef} (que leva em conta este efeito de blindagem) resultando na expressão:

$$\boxed{E_n = \frac{-13,6}{n^2} Z_{ef}^2} \,(eV)$$

- ***Exercício:*** Um átomo de lítio ($Z = 3$) duas vezes ionizado (Li^{++}) encontra-se inicialmente excitado em um estado com $n = 4$ e decai diretamente para um outro com $n = 2$. Dado $h = 4{,}14 \times 10^{-15} eV \cdot s$, calcule:

  a) O valor do comprimento de onda do fóton emitido

  b) Os valores possíveis de l, m_l e m_s do elétron no estado final

  c) A energia de ionização do átomo no estado final

  d) O número de ***estados degenerados*** (mesmo valores de energia) da camada correspondente a $n = 2$ (camada L)

Resolução:

a) Átomos hidrogenoides: $E_n = \dfrac{-13,6}{n^2} Z^2 \, (eV)$;

$$Z_{lítio} = 3 \Rightarrow \begin{cases} E_{n=4} = \dfrac{-122,4}{16} = -7,65 eV \\ E_{n=2} = \dfrac{-122,4}{4} = -30,6 eV \end{cases}$$

$$\therefore E_{fóton} = hf = \frac{hc}{\lambda} = E_4 - E_2 = -7,65 + 30,6 = \underline{3,67 \times 10^{-18} J} \Rightarrow \underline{\lambda = 5,4 \times 10^{-8} m}$$

b) $$n = 2 \Rightarrow \begin{cases} l = 0 \rightarrow m_l = 0 \rightarrow m_s = \pm 1/2 \\ l = 1 \rightarrow \begin{cases} m_l = -1 \rightarrow m_s = \pm 1/2 \\ m_l = 0 \rightarrow m_s = \pm 1/2 \\ m_l = 1 \rightarrow m_s = \pm 1/2 \end{cases} \end{cases}$$

c) $E_{ionização} = +30,6 \; eV$ (*do item (a)*)

d) Possui ***8*** estados degenerados (*do item (b)*)