

42.4 As funções de onda do H

Uma vez que $V = V(r)$ p/ o átomo de H (so' depende de r) podemos esperar que alguns dos estados permitidos possam ser representados por funções de onda que so' dependam de r e é isto o que acontece. A função de onda + simples do H é o estado 1s e é representada por $\psi_{1s}(r)$:

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (42.3)$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m k e^2} = 0,0529 \text{ nm} \quad (42.4)$$

raio de Bohr

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

Note que: $\psi_{1s}(r) \rightarrow 0$ p/ $r \rightarrow \infty$

e $\psi_{1s}(r)$ está normalizada.

$\psi_{1s}(r)$ so' depende de r = esférica (esfericamente simétrica)

Característico de estado 1s.

Densidade de prob. 1s:

$$|\psi_{1s}|^2 = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^3}\right) e^{-2r/a_0} \quad (42.5)$$

Conveniente, densidade de probab. radial $P(r)$ = probab. de encontrar o e' numa casca esférica de raio r e espessura dr :

Fig. 42.6: $P(r) dr = |\psi|^2 dV = |\psi|^2 4\pi r^2 dr$

ou: $P(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2$ (42.6)

Subst. (42.5) e (42.6) se tem a função dens. de probab. radial de átom de H no seu estado fundamental:

$P_{1s}(r) = \left(\frac{4r^2}{a_0^3}\right) e^{-2r/a_0}$ (42.7)

→ Fig. 42.7 ⇒ $P_{1s}(r) \times r$ ⇒ máximo da curva = valor mais provável de r neste estado

→ ex. 42.3 e ex 42.4

→ valor + provável no estado 1s = a_0

→ valor médio de r por át. no estado fundamental é $\frac{3a_0}{2} = 50\%$ maior

que mais provável ⇒ problema 40.

7 e' a grande assimetria da função distribuição radial (Fig. 42.7.a) que sublinha a área maior à direita do que à esquerda da ordenada do máximo.

rec. quântica ⇒ átomos em fronteira = nuvem de dens. prob.

Funções de ordem seguinte = 2s = 1º estado excitado!

$\psi_{2s}(r) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left[2 - \frac{r}{a_0}\right] e^{-r/2a_0}$ (42.8)

$$E_2 = 23,4 \text{ eV}$$

Fig. 42.8

→ Um e^- no estado 2s estaria em média muito mais afastado do núcleo que $1e^-$ e $1e^-$ do estado 1s. Da mesma forma 3p, 3d, 4d etc.

→ Os outros estados não são não tem simetria esférica. Por ex, as 3 funções de onda p ($n=2$ e $l=1$ ($m_l = 1, 0, -1$)) podem ser expressas como combinações lineares dos 3 estados p:

P_x, P_y e P_z → Fig. 42.9 = vistas dos núcleos de e^- destes estados, c/ funções:

$$\left. \begin{aligned} \psi_{2p_x} &= x F(r) \\ \psi_{2p_y} &= y F(r) \\ \psi_{2p_z} &= z F(r) \end{aligned} \right\} \text{ (42.9)}$$

onde $F(r)$ é a função exponencial de r . Características dimensionais ⇒ importante na química.

Os números quânticos

a) Os números quânticos orbital

Modelo de Bohr : $L = m v r = n \hbar$ $n=1 \rightarrow$ estado fundamental
 $L = \hbar$ está errado.

Se $L=0$ no modelo de Bohr \Rightarrow e^- com partícula oscilante sobre 1 reta que passa pelo núcleo!!!

Modelos ondulatórios do átomo \rightarrow mecânica quântica

1 átomo num estado caracterizado pelo número quântico principal n pode assumir os seguintes valores discretos do momento angular orbital:

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad l=0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (42.10)$$

Vemos que $L=0$ (corresponde a $l=0$) é um valor aceitável do momento angular. O fato de L poder ser zero, neste modelo, serve para assinalar as dificuldades inerentes às tentativas de descrição dos resultados da M. Q. e modelos que envolvam as partículas. Na interpretação da mec. Q., a nuvem de e^- no estado $L=0$, tem simetria esférica e não tem qualquer eixo fundamental de rotação.

b) Número quântico magnético orbital

Lembramo-nos de fis. III, que se pode considerar Se^- a órbita
 como a espira de corrente real com o momento magnético correspondente.
 Se este $\vec{\mu}$ for colocado num campo magnético \vec{B} , interagirá com
 o campo. Suponhamos que o \vec{B} fraco seja aplicado ao
 longo do eixo dos z de modo que defina a direção no
 espaço. Conforme a m.l., L^2 e L_z , a projeção de \vec{L} sobre
 o eixo z tem valores discretos. O número quântico magnético
 m_l especifica os valores admissíveis de L_z , de acordo c/a

expressão: $L_z = m_l \hbar$ (42.11)

O fato de a direção de \vec{L} ser quantizada em relação a o
 campo magnético externo é mencionada como a quantização

do espaço.
 com $m_l = -l, -(l-1), \dots, (l-1), l$
 se $l=0 \Rightarrow m_l=0 \Rightarrow L_z=0 \Rightarrow \vec{L} \perp \vec{B}$
 se $l=1 \Rightarrow m_l = -1, 0, 1 \Rightarrow L_z = -\hbar, 0, \hbar$
 etc.

→ fig. 42.10a → note que $L_z < |\vec{L}| \Rightarrow \vec{L}$ nunca é // ou
 \perp a $\vec{B} \Rightarrow \vec{L}$ está
 = no sup. cone

fig. 42.10b

\vec{L} deve estar na superfície de \underline{L} com o semi-ângulo do vértice φ o eixo do \underline{z} , igual a $\underline{\theta}$ que pela figura é dado por

$$\cos \theta = \frac{L_z}{|\vec{L}|} = \frac{m\hbar}{\sqrt{l(l+1)\hbar^2}} \quad (42.12)$$

Observe que $\underline{m\hbar}$ nunca é maior que \underline{l} e por isto $\underline{\theta}$ nunca pode ser zero

Em virtude do princípio da incerteza \vec{L} não aponta numa direção definida mes de creve \underline{L} com no espaço, isto é, não se conhece todas as 3 componentes L_x, L_y e L_z exatamente. Só o $|\vec{L}|$ e L_z componente, por ex L_z podem ter valores definidos. Uma vez que a direção de \vec{L} está constantemente variando, (ao redor de \underline{z}) os valores médios de L_x e L_y são nulos e L_z mantém o valor fixo $m\hbar$.

42.6 - O Spin do e^-

fig. 42.11 \rightarrow Stern e Gerlach 1921

argumento clássico: se \underline{z} for a direção de intensidade máxima de \vec{B} , a força magnética resultante sobre o átomo estará na direção do eixo \underline{z} e será proporcional ao momento magnético $\vec{\mu}_z$ que classicamente pode variar continuamente no espaço.

→ M.d → feixe desviado teria vários componentes e o m_l de componentes seria determinado pelos diversos valores possíveis de $m_l \Rightarrow$ quantização do espaço → nas conclusões e inconclusivas!

1927 - Phippis e Taylor - H

P/H → $1e^-$ $\Rightarrow l=0 \Rightarrow m_l=0 \Rightarrow \mu_z$ seria 0?

A exp. mostrou que o feixe também se dividia em 2 componentes!
Com base neste resultado foi forçoso concluir que há 1 contribui-
ção ao momento magnético que é \neq da contribuição do
momento orbital.

1925 - Goudsmit e Uhlenbeck → e^- tem momento angular
intrínseco além do
orbital = spin

Momento angular total do e^- tem \vec{L} e \vec{S} .

1929 - Dirac eq. de ordem relativística e conferiu a
natureza fundamental do spin do e^- e mostrou que

$S = n \cdot \hbar$ quântico cujo valor só poderia ser $\frac{1}{2} \hbar$.
O módulo do momento angular do spin \vec{S} é dado por:

$$S = \sqrt{S(S+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad (42.13)$$

Fig. 42.12

→ momento angular de spin é quantizado (147)
no espaço e pode ter 2 orientações
especificadas pelo nº quântico magnético
do spin $m_s = \pm \frac{1}{2}$

A componente z do momento angular de spin é dada por:

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar \quad (42.14)$$

→ corresponde às 2 orientações possíveis de S_z em Fig. 42.12

O momento magnético de spin do e^- , $\vec{\mu}_s$, está relacionado ao momento angular de spin \vec{S} pela expressão:

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

$$\mu_{sz} = \pm \frac{e \hbar}{2m} \quad \text{por } S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$$

A grandeza $\frac{e \hbar}{2m} = \bar{\mu}_B$ é o magneton de Bohr = $9,27 \times 10^{-24} \frac{J}{T}$

Stern-Gerlach → a) verificar a quantização do espaço
b) mostrar que o momento angular de spin existe.

42.7 - O Princípio da exclusão e a tabela periódica

Quantos e podem ter determinados conjuntos de n.º quânticos?

→ Princípio da exclusão de Pauli 1925

"2 e⁻ num átomo nunca podem ter os mesmos n.º quânticos isto é, estar no mesmo estado quântico".

→ "orbital" = estado de s.e. caracterizado pelos n.º n, l e m_l.

1 orbital ⇒ no máx 2 e⁻ → m_s = ± 1/2

→ Tabela 42.3

H : 1s¹ → 1, 0, 0, 1/2 ou 1, 0, 0, -1/2

He : 1s² → 1, 0, 0, 1/2 e 1, 0, 0, -1/2 → camada K completa

Li : 1s² 2s¹

→ fig. 42.13

Note que 2p¹ no B pode ser descrito por 6 conjuntos de n.º quânticos cada conjunto correspondendo a estado c/a mesma energia.

C : 2p² ⇒ ↑↓ or ↑↑? → Dados experimentais mostram que é energeticamente preferível e desaparelhada ↑↑

⇒ regra de Hund : "quanto d átomos tem orbitais de = energia a ordem de preenchimento é a que possibilita maior n.º de e⁻ / spins nao aparelhados".

→ Exerc. 42.4

Men de lev - 1871

~~text.~~

→ energia de ionização, ex gases nobres onde tem 1 camada ou 1 subcamada completa e 1 grande hiato de energia até o nível de energia seguinte desocupado.

→ fin do cap. 42.7 (o que vamos discutir)