

Física Quântica

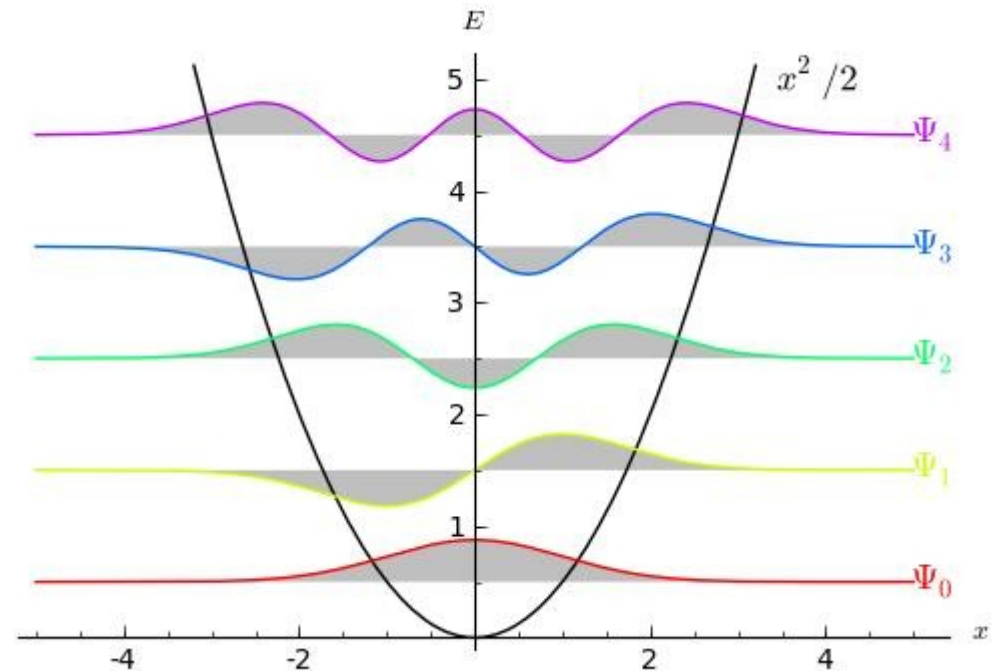
Aula 12: Sistema Periódico

Pieter Westera

pieter.westera@ufabc.edu.br



Universidade Federal do ABC



<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/Quantica.html>

Átomos Multi-Eletrônicos

A meta desta aula é determinar a **configuração eletrônica** dos **elementos** no seu **estado atômico** “normal” em função do **número atômico** Z .

O número atômico é o **número** de **prótons** no **núcleo**.
No caso do átomo **néutro**, Z também é o no. de **elétrons** na eletrosfera.

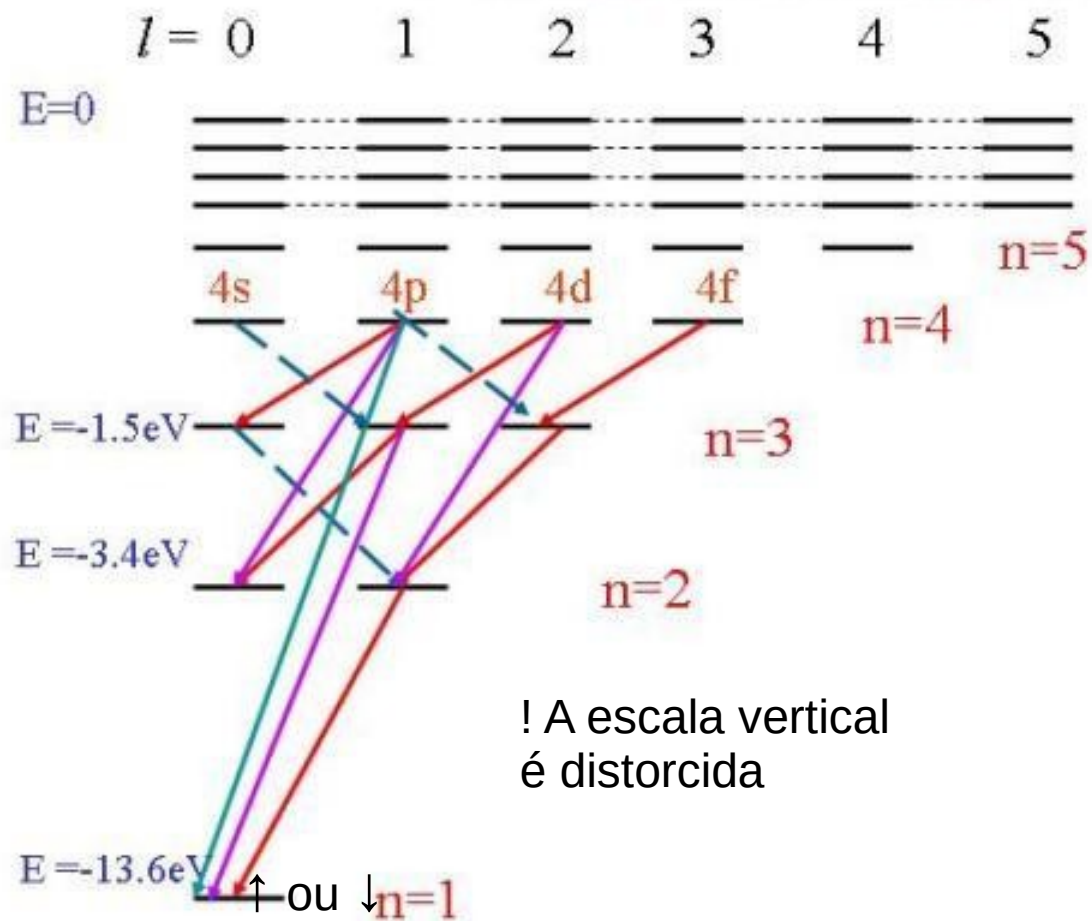
O estado “normal” procurado é o estado de **menor energia**, também chamado **estado fundamental**.

Temos que levar em conta o **princípio** de **exclusão** de Pauli:

- **Nenhum par** de elétrons pode estar no **mesmo estado**, ou
- Cada **orbital** comporta apenas **2 elétrons**,
um com spin pra cima e um com spin pra baixo

Z = 1: Hidrogênio

Energy level diagram



! A escala vertical é distorcida

Este elemento conhecemos de sobra

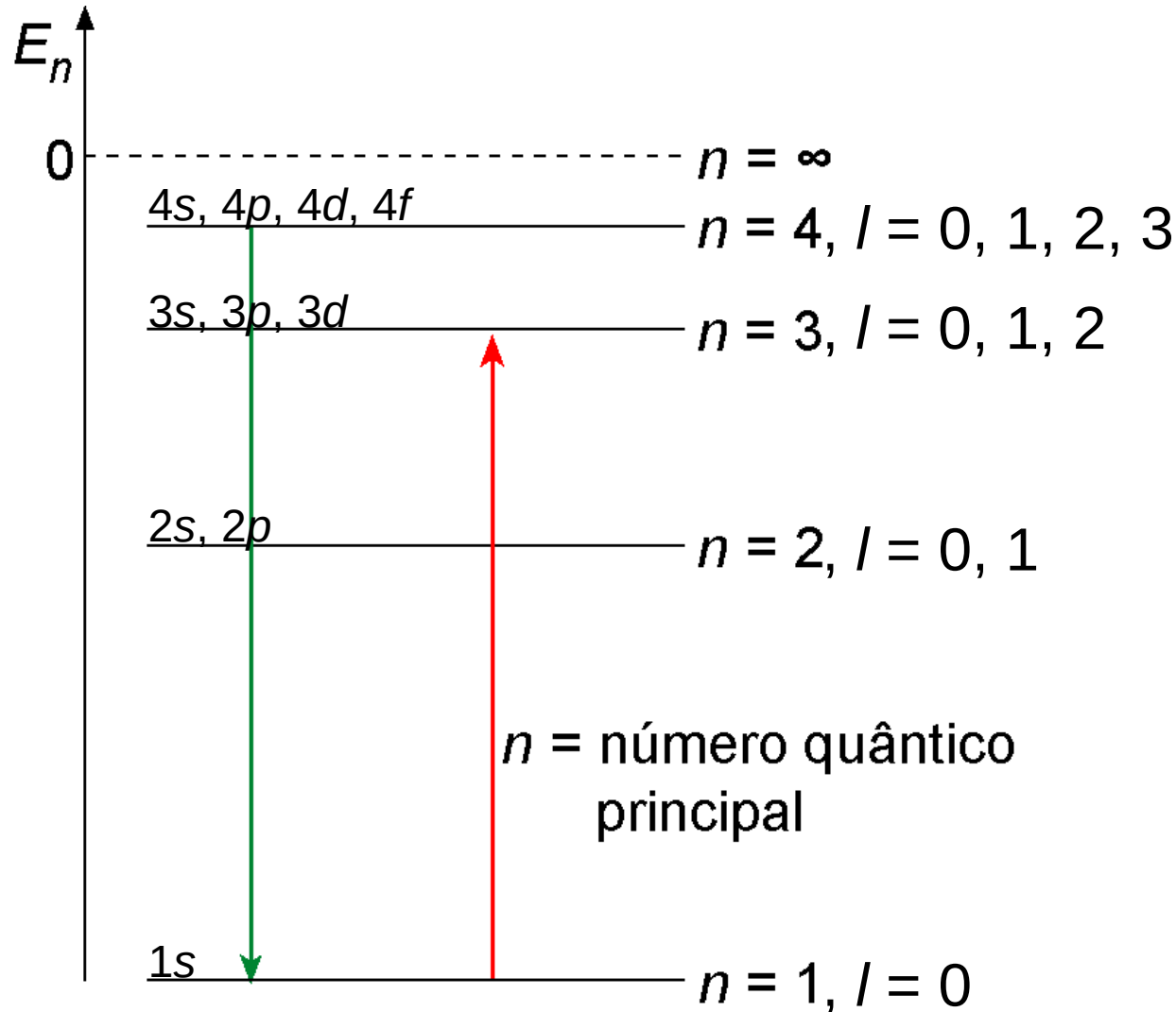
$n=\infty$ O estado fundamental tem o único elétron na camada 1s

=> configuração eletrônica:
 $H 1s^1$

A energia eletrônica é -13.6 eV

Hidrogenóides em geral

Diagrama de energias de um átomo com um elétron



Num átomo com **um elétron**, um hidrogenóide, **todos os orbitais** com o **mesmo n** têm a **mesma energia**. Os níveis de energia são **degenerados**.

Porém, quando há **mais de um elétron**, os elétrons se **repelem** entre si, o que **altera as energias** dos orbitais.

=> **Desdobramento** de níveis de energia.

Átomos Multi-Eletrônicos

Em átomos com **mais** de **um elétron**, temos **interações entre** os **elétrons**, o que modifica o potencial que cada elétron “sente”.

Cada elétron está submetido ao **potencial do núcleo**, diminuído pelo **potencial** devido aos **demais elétrons**, efeito chamado **blindagem**.

Notícia ruim: Isto **modifica** os **orbitais** e as **energias**, e a equação de Schrödinger não tem soluções analíticas para sistemas maiores que 1 núcleo + 1 elétron.

Notícia boa: Mesmo assim, dá para **identificar** os **orbitais** com os orbitais do **átomo de hidrogênio**, e podemos **manter** a notação 1s, 2s, 2p, etc.

Como achar as funções de onda e energias de átomos multi-eletrônicos, já que a equação de Schrödinger não tem soluções analíticas?

Método **numérico**: Aproximação de Hartree-Fock

Átomos Multi-Eletrônicos

Aproximação de Hartree-Fock (processo iterativo)

1. **Chutar** um **jogo inicial** de f.d.o. $\psi_i^{(0)}(\mathbf{r}_i)$ ($i = 1, \dots, n$; $n = \text{no. de } e^-$)
2. **Calcular**, para cada elétron i , o **potencial** devido ao **núcleo** e aos **outros elétrons** j , tratando estes como **distribuições contínuas** de **carga**, dadas pelas suas cargas totais, $-e$, e seus orbitais, $P_j(\mathbf{r})$: $-e \cdot P_j(\mathbf{r})$:

$$V_{\text{SCF},i}^{(n)}(\mathbf{r}_i) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r_i + \sum_{j \neq i} \int e^2/4\pi\epsilon_0 r_{ij} \cdot |\psi_j^{(n)}(\mathbf{r}_j)|^2 d\mathbf{r}_j$$
$$= e^2/4\pi\epsilon_0 [-Z/r_i + \sum_{j \neq i} \int |\psi_j^{(n)}(\mathbf{r}_j)|^2 / r_{ij} \cdot d\mathbf{r}_j], \quad \text{onde } r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

O índice SCF vem de *self-consistent field*, **campo auto-consistente**.

3. **Resolver**, para cada e^- , a **Equação de Schrödinger** usando este campo auto-consistente numericamente, com computadores:

$$-\hbar^2/2m_e \cdot \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}_i) + V_{\text{SCF},i}^{(n)}(\mathbf{r}_i) \cdot \psi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \cdot \psi_i(\mathbf{r}_i) \Rightarrow \psi_i^{(n+1)}(\mathbf{r}_i)$$

4. **Avaliar**, se a **diferença** entre $\psi_i^{(n+1)}(\mathbf{r}_i)$ e $\psi_i^{(n)}(\mathbf{r}_i)$ é **pequena** o **suficiente**:

- senão, volte para o passo 2

- caso sim, o **jogo** $\psi_i^{(n+1)}(\mathbf{r}_i)$ é a **solução**, e

$|E_i|$ é a **energia de ionização** do i -ésimo e^- (E_i é negativo para e^- ligados ao átomo)

Átomos Multi-Eletrônicos

Aproximação de Hartree-Fock (processo iterativo)

O método descrito no slide anterior é a aproximação de Hartree

Adicional de Fock:

Levar em conta o **princípio de exclusão** de Pauli (2 e⁻ não podem se encontrar no mesmo estado) incluindo no campo auto-consistente um **termo repulsivo** para o caso $\psi_i^{(n)}(\mathbf{r}_i) = \psi_j^{(n)}(\mathbf{r}_j)$, o **potencial de troca** K_{ij} :

$$V_{\text{SCF},i}^{(n)}(\mathbf{r}_i) = e^2/4\pi\epsilon_0 [-Z/r_i + \sum_{j \neq i} \int |\psi_j^{(n)}(\mathbf{r}_j)|^2/r_{ij} \cdot d\mathbf{r}_j] + \sum_{j \neq i} K_{ij}$$

=> Método de Hartree-Fock

Átomos Multi-Eletrônicos

Energias em átomos multieletrônicos

Exemplo: 2 elétrons

Num átomo com **2 elétrons** (i.e. Hélio neutro), os dois ficam no orbital **1s**, já que este é o orbital de **menor energia**.

Sem interação entre os elétrons, a energia seria $2(-Z^2/1^2)E_0 = -2Z^2E_0$.

No caso de hélio ($Z = 2$), isto dá $-8E_0 = -108,8 \text{ eV}$

Tirar uma delas custaria uma energia de 54,4 eV

Porém, os **elétrons** se **repelem** => **Aumento de energia**

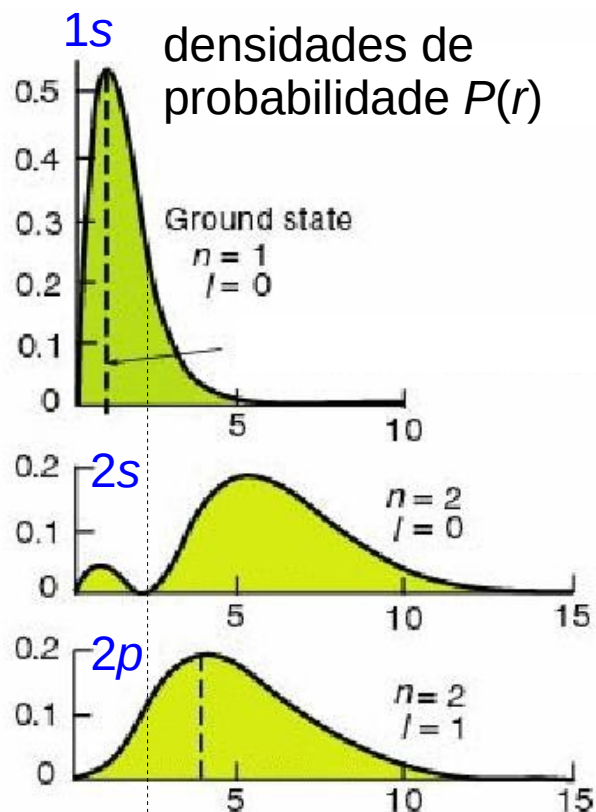
O **primeiro elétron** é **mais fácil** de **tirar**,
a **energia de primeira ionização** é 24,6 eV, **menor** que 54,4 eV.

Após tirado o primeiro elétron, o átomo é um hidrogenóide, e a energia necessário para tirar o segundo elétron é mesmo 54,4 eV.

=> A **energia eletrônica total** do átomo de Hélio, isto é, a energia em relação ao estado “núcleo e todos os elétrons separados” é
 $- 24,6 \text{ eV} - 54,4 \text{ eV} = - 79 \text{ eV}$

Átomos Multi-Eletrônicos

Energias em átomos multieletrônicos



raio do “contorno” do orbital $1s$, i. e., da região de alta probabilidade de estadia dos $e^- 1s$

Exemplo (qualitativo): 3 elétrons

Num átomo com **3 elétrons** (i.e. Lítio neutro), **2** deles no orbital **$1s$** , onde se encontrará o terceiro, no orbital **$2s$** ou no **$2p$** ?

Um $e^- 2p$ “enxergaria” maior parte do tempo o núcleo **blindado** pelos **elétrons $1s$** , isto é, se “sentiria” **atraído** por um núcleo com **carga $Z - 2$** .

Um $e^- 2s$ **penetra** com **mais frequência** na região dos **$1s$** , e “veria” o núcleo **menos blindado**, se “sentiria” **atraído** por um núcleo com carga um pouco **maior que $Z - 2$** (mais forte que um $e^- 2p$).

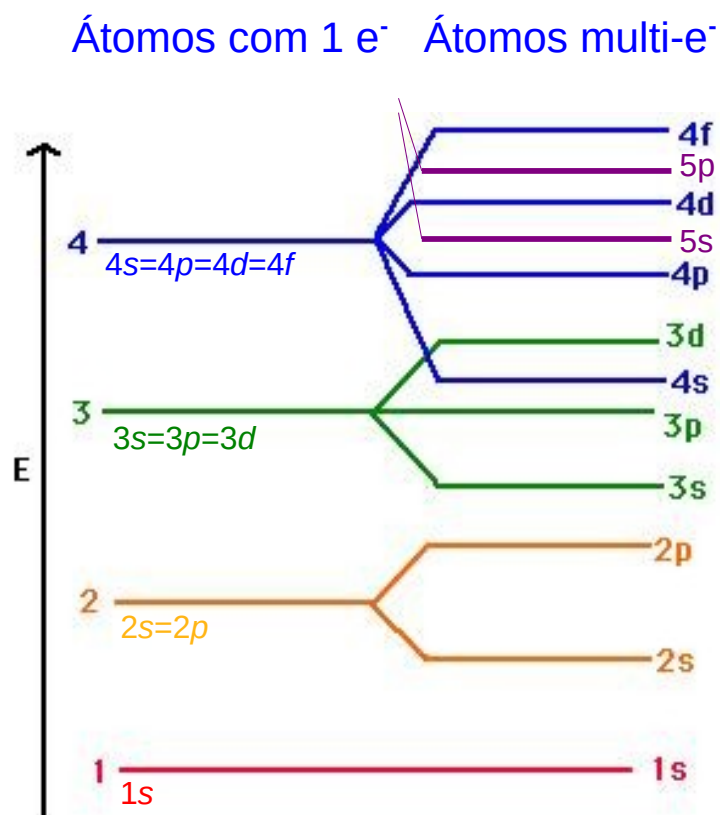
=> No orbital **$2s$** , o **$3^\circ e^-$** tem **energia menor** que no **$2p$** .

Ou simplesmente:

O orbital **$2s$** tem **menor energia** que o **$2p$** .

Átomos Multi-Eletrônicos

Diagrama de energias em átomos multieletrônicos



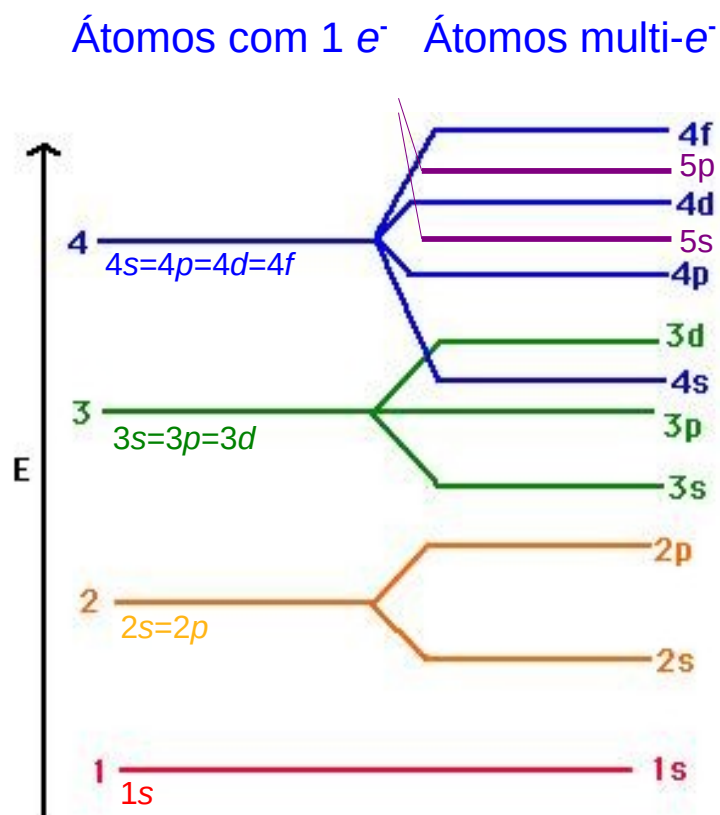
Resultados

Para **átomos multi-eletrônicos**, ocorre **desdobramento** de níveis de energia com o **mesmo n** e **l** diferentes, mas para a mesma combinação de n e l , ainda ocorre **degenerescência** em m_l .

Para um **dado n** , as **energias** das **subcamadas** (dos orbitais com diferentes valores de l) **umentam** quando **l aumenta**:
 $s < p < d < f < \dots$

Átomos Multi-Eletrônicos

Diagrama de energias em átomos multieletrônicos



Resultados

Este desdobramento em l leva à **Regra de Madelung**:

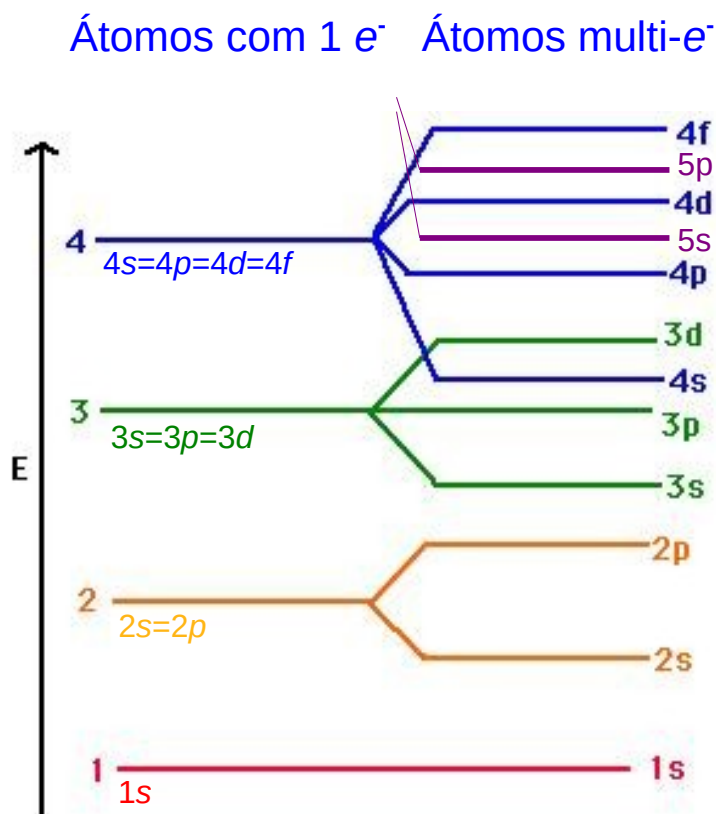
1. Os orbitais são ordenados por $n + l$ crescente.
 2. Para orbitais com o mesmo valor de $n + l$, a ordem é por n crescente.
- Exemplo: $2p$ vem antes de $3s$.

Átomos Multi-Eletrônicos

Diagrama de energias em átomos multieletrônicos

Resultados

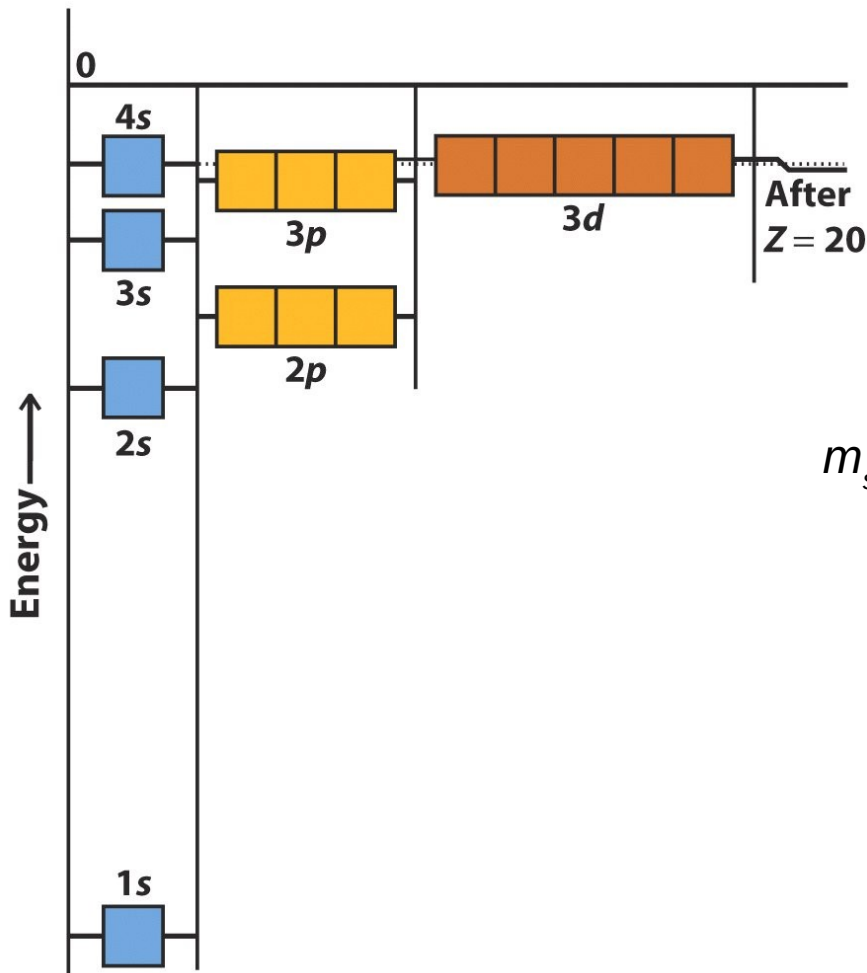
Tabela que facilita memorizar a ordem das subcamadas.



Camada	Subcamadas
1	s
2	s p
3	s p d
4	s p d f
5	s p d f
6	s p d
7	s p

O Sistema periódico

Diagrama de energias em átomos multieletrônicos



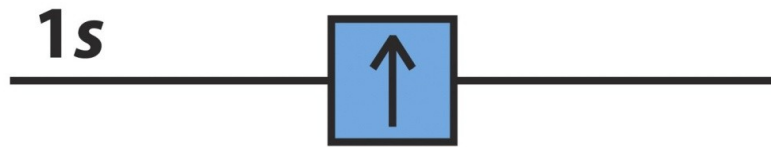
Pelo **princípio de exclusão**, cada **orbital** n, l, m_l pode ser ocupado por apenas **2 elétrons**, um com spin pra cima e um com spin pra baixo, ou cada subcamada n, l pode conter $2 \cdot (2l + 1)$ elétrons

$m_s = \pm 1$ $m_l = -l, \dots, l$
(camadas s: 2 e⁻, p: 6 e⁻, d: 10 e⁻, etc.)

Agora podemos “encher o sistema periódico”, ou seja, encher as camadas e subcamadas de elétrons **de baixo pra cima** (**princípio de construção**), simbolizando os elétrons por flechas, \uparrow ou \downarrow , de acordo com o spin.

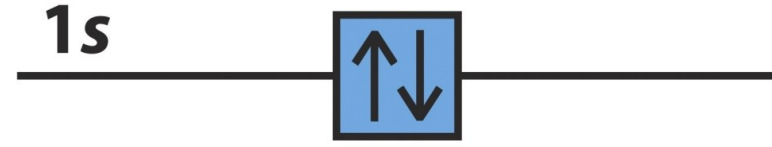
O Sistema periódico

Princípio da Construção (aumentando Z)



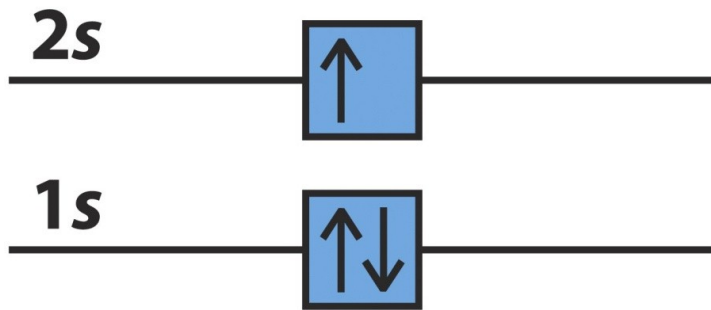
1 H $1s^1$

$Z = 1$: Hidrogênio: 1 e⁻ na camada 1s, por exemplo com spin pra cima



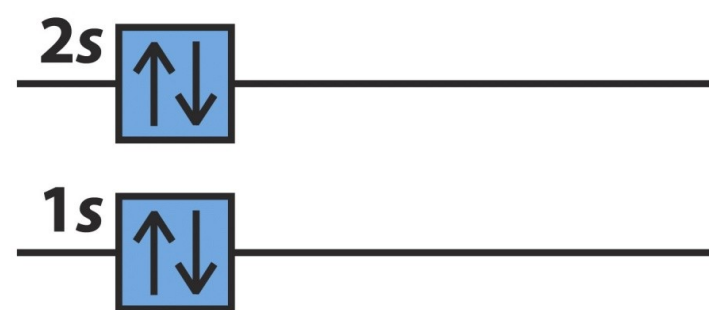
2 He $1s^2$

$Z = 2$: Hélio: 2 e⁻ na camada 1s, um com spin pra cima, e um pra baixo



3 Li $1s^2 2s^1, [\text{He}]2s^1$

$Z = 3$: Lítio: 2 e⁻ na camada 1s, 1 na 2s



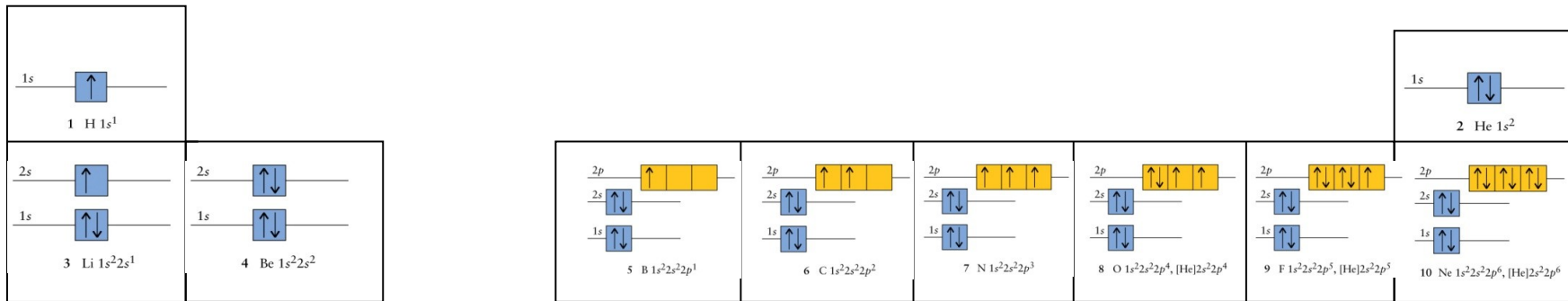
4 Be $1s^2 2s^2, [\text{He}]2s^2$

$Z = 4$: Berílio: 2 e⁻ na camada 1s, 2 na 2s

O Sistema Periódico

Princípio da Construção (aumentando Z)

Podemos preencher os $2 \cdot (2l + 1)$ vagas em uma dada subcamada em qualquer ordem?



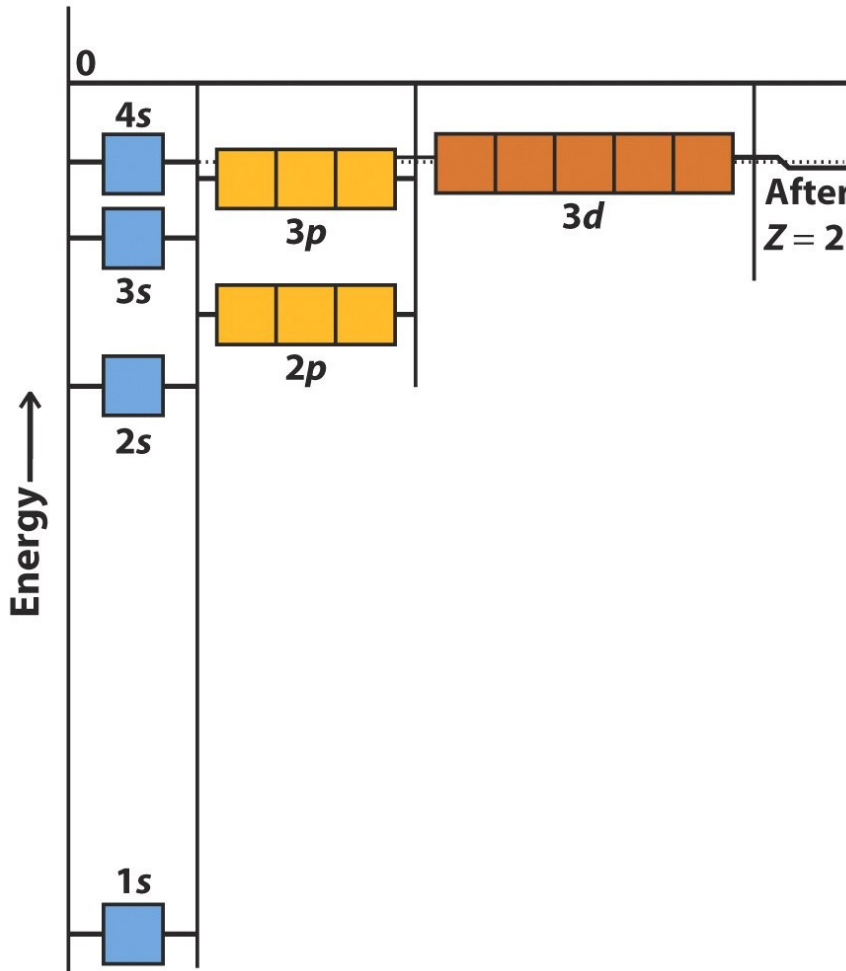
Regra de Hund (1927):

"A configuração do **estado fundamental** é aquela com **máximo número de spins desemparelhados**."

Ou seja, durante o preenchimento das orbitais de um **mesmo nível energético**, deve-se colocar em **primeiro** lugar em todas elas **um só** elétron, todos com o **mesmo spin**, antes de se proceder à lotação completa dessas orbitais. Os **próximos elétrons** a serem colocados deverão apresentar spins **antiparalelos** em relação aos já presentes.

O Sistema Periódico

Configuração dos primeiros 11 elementos



H: $1s^1$

A **energia** do **átomo** de H (a energia comparado ao estado “núcleo e elétron separado”) é

$$E(\text{H}) = -Z^2/n^2 \cdot E_0 = -1^2/1^2 \cdot E_0 = -E_0 = -13,6 \text{ eV}$$

e a **energia** de **ionização**, a energia necessária para tirar o e^- :

$$E_i(\text{H}) = E(\text{H}^+) - E(\text{H}) = 0 - (-E_0) = 13,6 \text{ eV}$$

He: $1s^2$

A **energia** do **átomo** de He **não** é

$$-2 \cdot Z^2/n^2 \cdot E_0 = -2 \cdot 2^2/1^2 \cdot E_0 = -8E_0 = -108,8 \text{ eV}$$

Ela é **maior** por causa da **repulsão entre** os e^- :

$$E(\text{He}) = -79 \text{ eV}$$

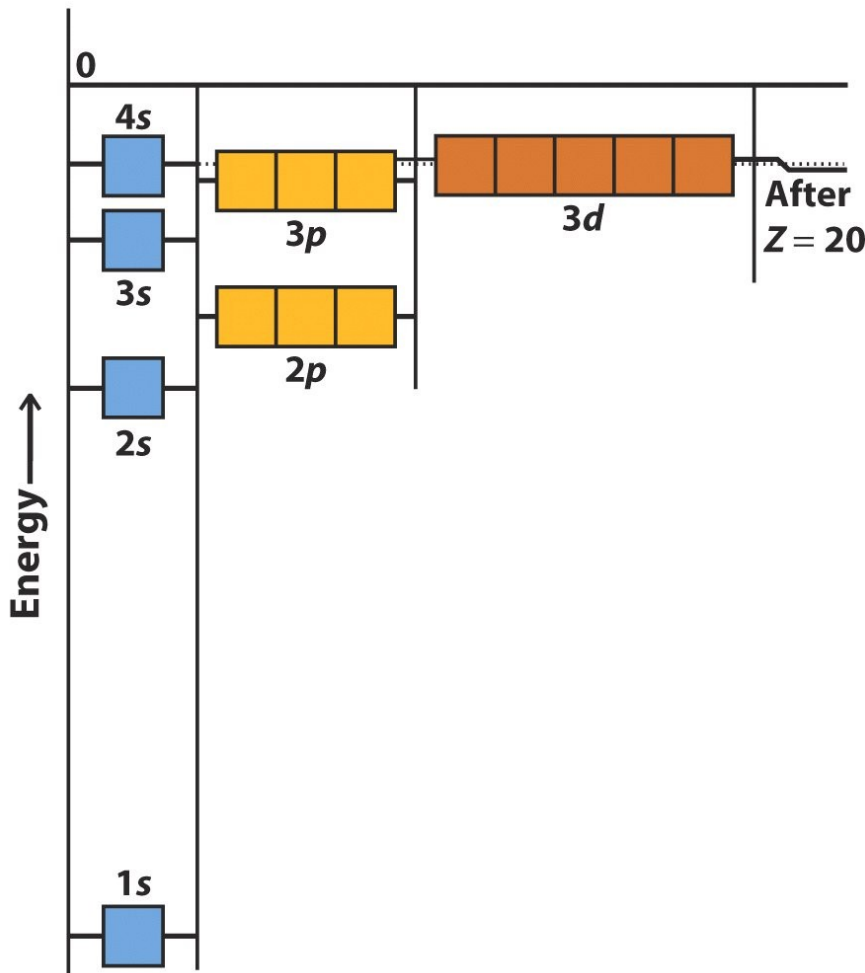
e a **energia** de (primeira) **ionização**, a energia necessária para tirar o (primeiro) e^- :

$$E_i(\text{He}) = E(\text{He}^+) - E(\text{He}) = -4E_0 - (-79 \text{ eV}) = 24,6 \text{ eV}$$

Este é um hidrogenóide,
tal que vale $E = -Z^2/n^2 \cdot E_0$

O Sistema Periódico

Configuração dos primeiros 11 elementos



H: $1s^1$

He: $1s^2$

Li: $1s^2 2s^1$ ou $[\text{He}]2s^1$

Be: $1s^2 2s^2$ ou $[\text{He}]2s^2$

B: $1s^2 2s^2 2p^1$...

C: $1s^2 2s^2 2p^2$ (os 2 e⁻ 2p têm spins paralelos)

N: $1s^2 2s^2 2p^3$ (os 3 e⁻ 2p têm spins paralelos)

O: $1s^2 2s^2 2p^4$ (dos 4 e⁻ 2p, 3 têm spins paralelos)

F: $1s^2 2s^2 2p^5$

Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ou $[\text{Ne}]3s^1$

etc.

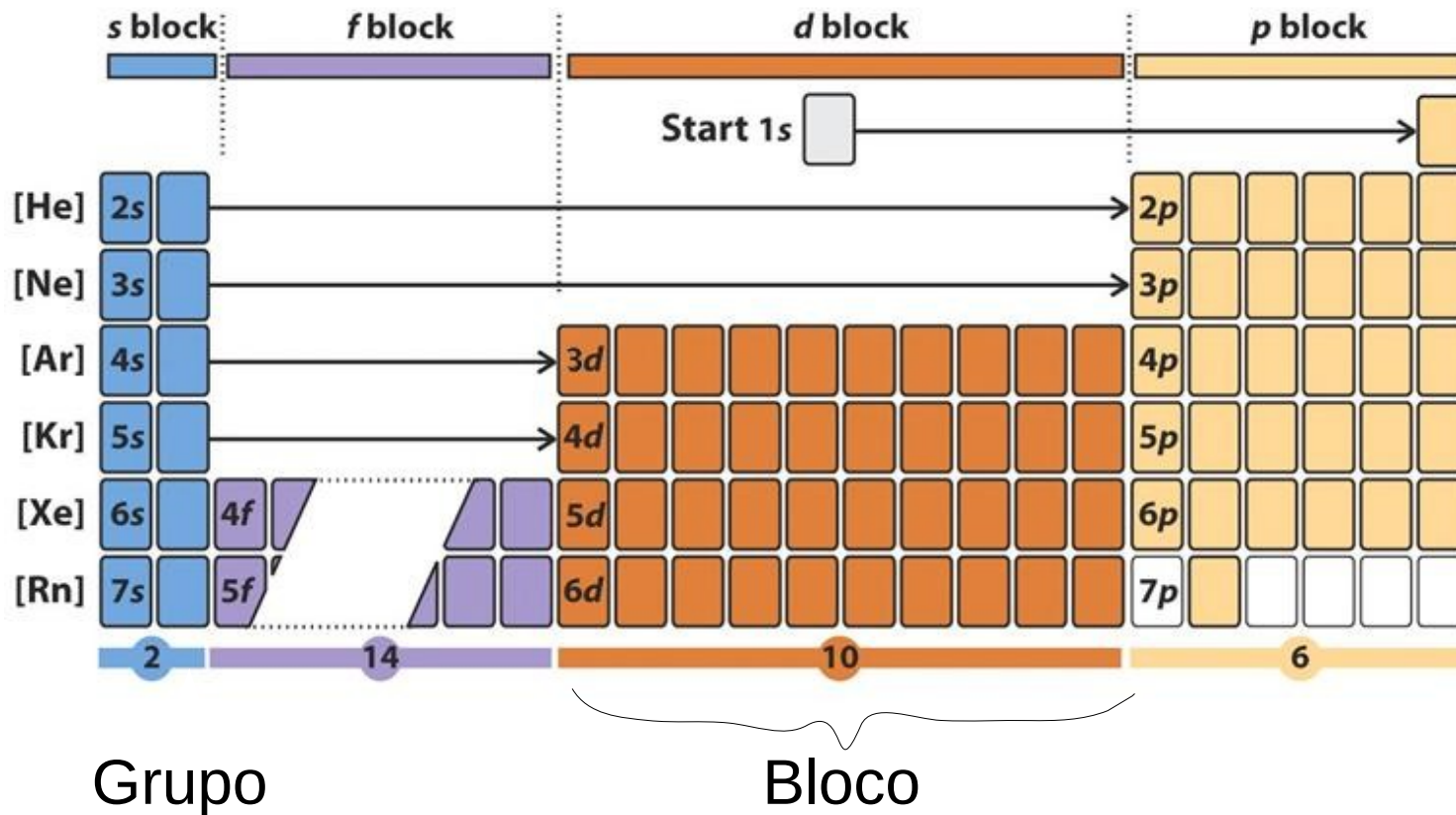
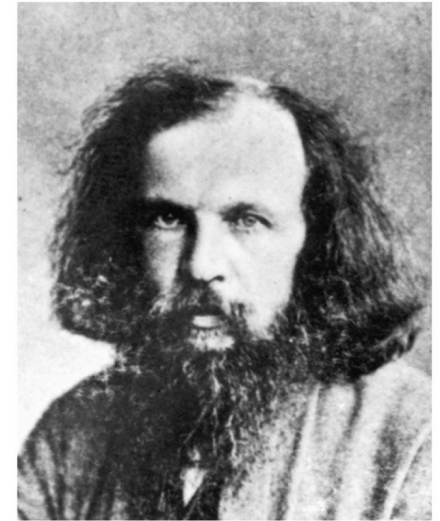
Os **números de elétrons** e “**buracos**” na **camada externa** (de **valência**) determina as **propriedades químicas** do elemento.

O Sistema Periódico

Princípio da Construção (aumentando Z)

Continuando até o fim

=> A **tabela periódica** de **Dimitri Ivanovich Mendeleev** (1869)



Período
 Z aumenta:

O Sistema Periódico

O formato da tabela periódica

A forma moderna da tabela periódica reflete a **estrutura eletrônica** fundamental dos elementos.

Os **blocos** da tabela periódica refletem a **identidade dos últimos orbitais** que são ocupados no processo de preenchimento.

O número do **período** (da linha horizontal) é o **número quântico principal** da camada de valência. O número do **grupo** (coluna) está relacionado ao **número dos elétrons de valência**.

Elementos no **mesmo período** têm **números atômicos da mesma ordem**.

Elementos no **mesmo grupo** têm **propriedades químicas similares**, por terem o mesmo número de elétrons de valência ou de buracos na camada de valência (a última camada que contém elétrons).

O Sistema Periódico

Exceções

!!! A configuração eletrônica de um elemento (no estado fundamental) **nem sempre** é aquela **prevista** pelo **princípio de construção** usando a **regra de Madelung**. Às vezes é **energeticamente mais favorável** um elétron (ou mais) estar em uma **outra subcamada** que **previsto**, por exemplo um e^- que seria ns pela teoria apresentada é na verdade $(n-1)d$.

Exemplos (3º e 4º períodos):

Crômio:	seria	$[Ar]3d^44s^2$,	mas é	$[Ar]3d^54s^1$
Cobre:	“	$[Ar]3d^94s^2$	“	$[Ar]3d^{10}4s^1$
Nióbio:	“	$[Kr]4d^35s^2$	“	$[Kr]4d^45s^1$
Molibdênio:	“	$[Kr]4d^45s^2$	“	$[Kr]4d^55s^1$
Rutênio:	“	$[Kr]4d^65s^2$	“	$[Kr]4d^75s^1$
Ródio:	“	$[Kr]4d^75s^2$	“	$[Kr]4d^85s^1$
Paládio:	“	$[Kr]4d^85s^2$	“	$[Kr]4d^{10}$
Prata:	“	$[Kr]4d^95s^2$	“	$[Kr]4d^{10}5s^1$

A partir do quinto período, este fenômeno é cada vez mais frequente, e outras substituições também ocorrem ($(n-1)p$ em lugar de ns ou $(n+1)d$ em lugar de nf , ...)

O Sistema Periódico

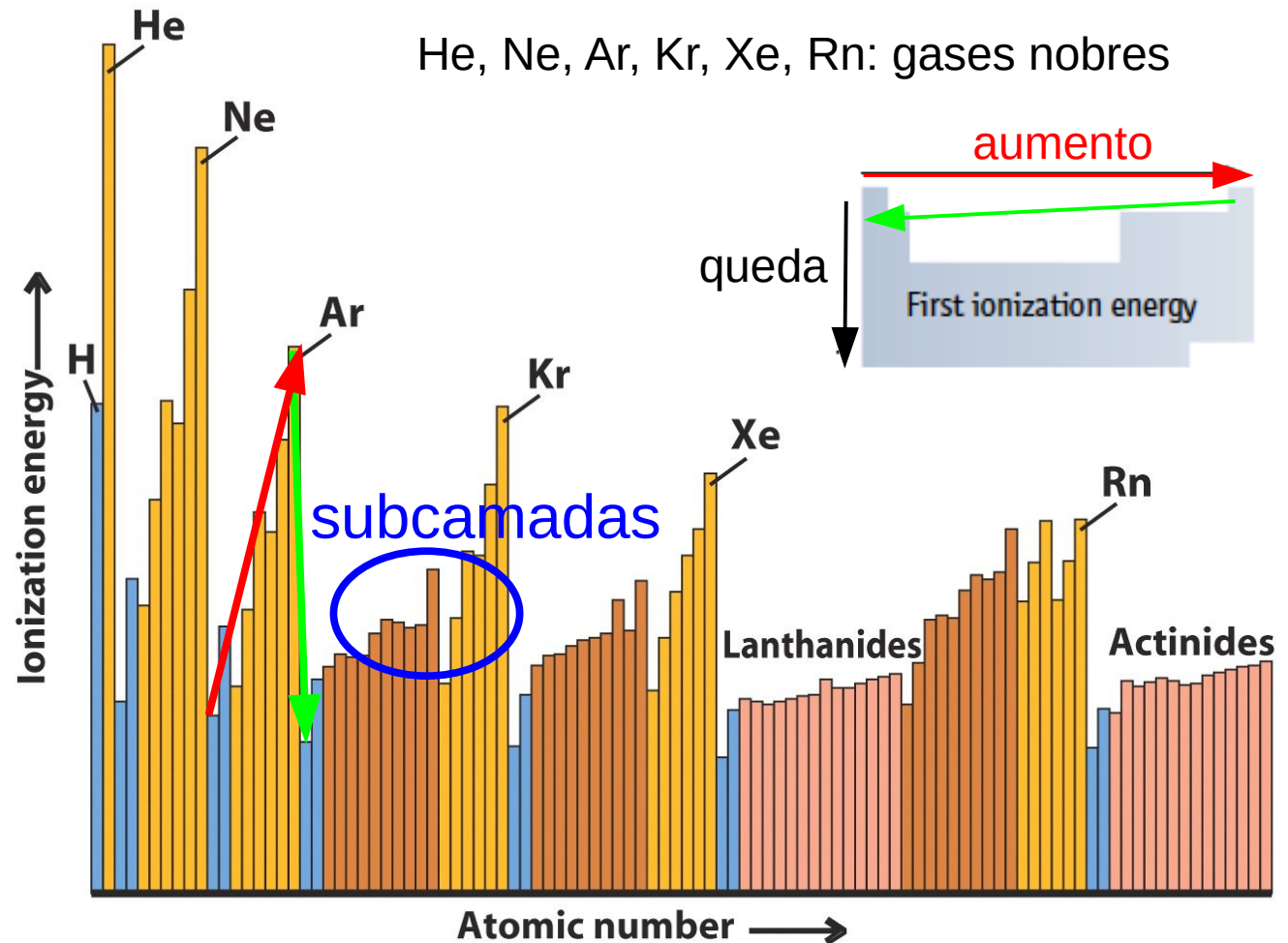
Primeira Energia de Ionização em função do Número Atômico Z
energia requerida para remover um electrón de um átomo em sua fase gasosa

Z aumenta
 \Rightarrow carga do núcleo aumenta
 \Rightarrow Os electróns são atraídos mais fortemente
 $\Rightarrow E_i$ aumenta

Quando uma camada está cheia, o próximo electrón vai pra próxima camada

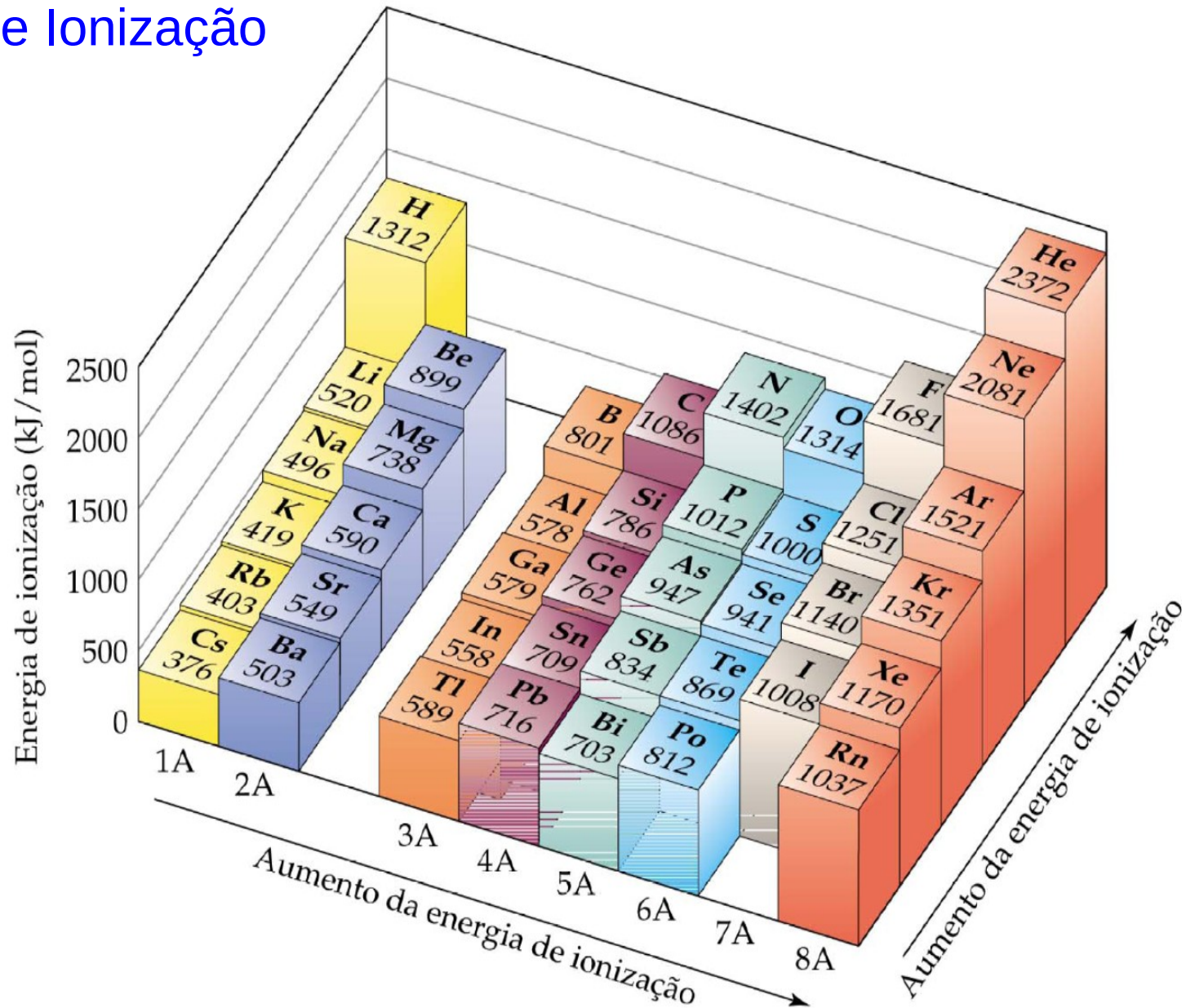
\Rightarrow muito menos fortemente ligado \Rightarrow Queda brusca de E_i

As subestruturas surgem devido às subcamadas.



O Sistema Periódico

Energia de Ionização



O Sistema Periódico

Energia de Ionização

TABELA 7.2 Valores das energias de ionização sucessivas, I , para os elementos do sódio até o argônio (kJ/mol)

Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	496	4.560	elétrons dos níveis mais internos				
Mg	738	1.450	7.730				
Al	578	1.820	2.750	11.600			
Si	786	1.580	3.230	4.360	16.100		
P	1.012	1.900	2.910	4.960	6.270	22.200	
S	1.000	2.250	3.360	4.560	7.010	8.500	27.100
Cl	1.251	2.300	3.820	5.160	6.540	9.460	11.000
Ar	1.521	2.670	3.930	5.770	7.240	8.780	12.000

O Sistema Periódico

Raio Atômico em função do Número Atômico Z

a distância mais provável entre o núcleo e o elétron mais externo

Z aumenta

=> carga do núcleo aumenta

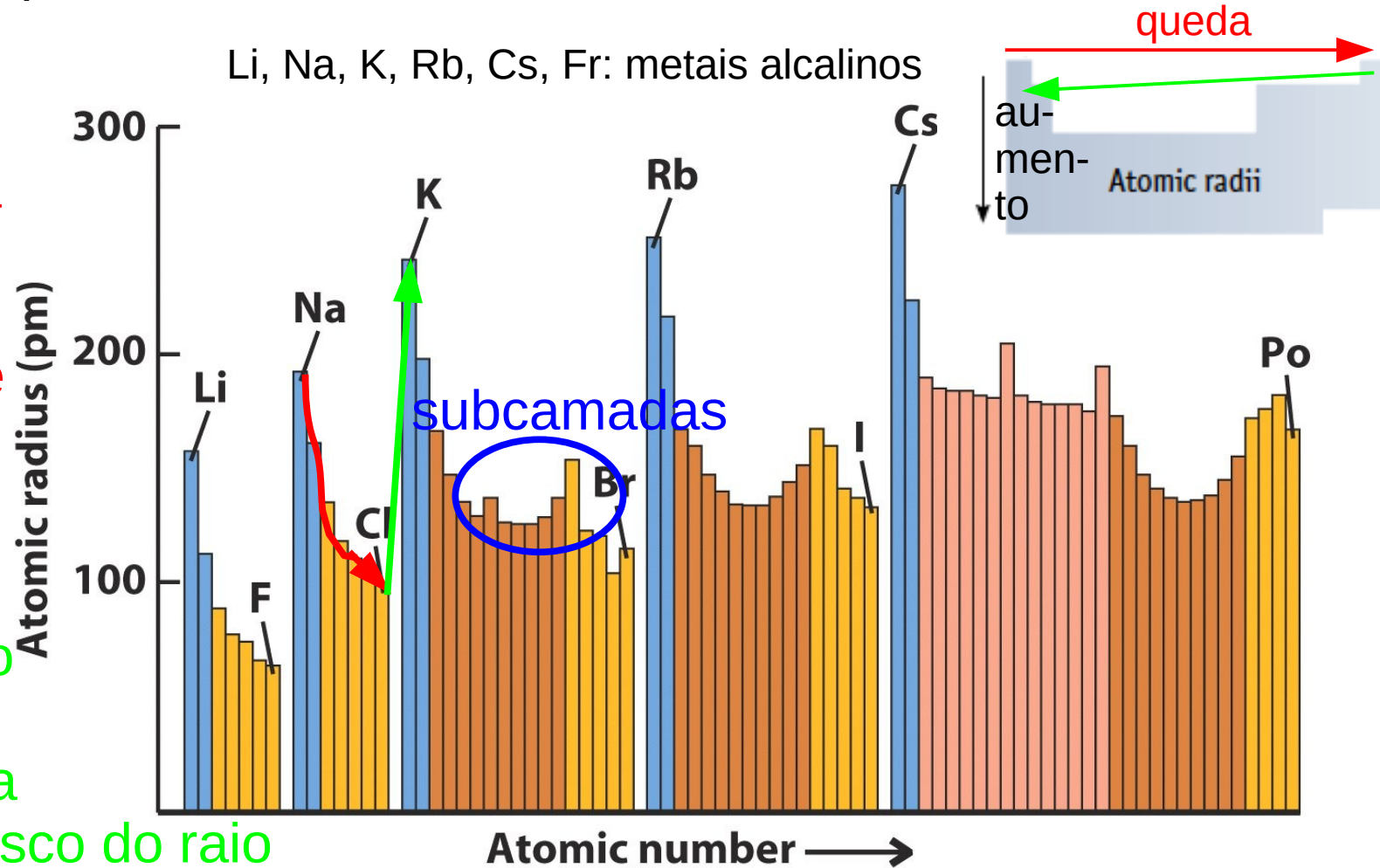
=> Os elétrons são atraídos mais fortemente

=> raio diminui

Quando uma camada está cheia, o próximo elétron vai pra próxima camada

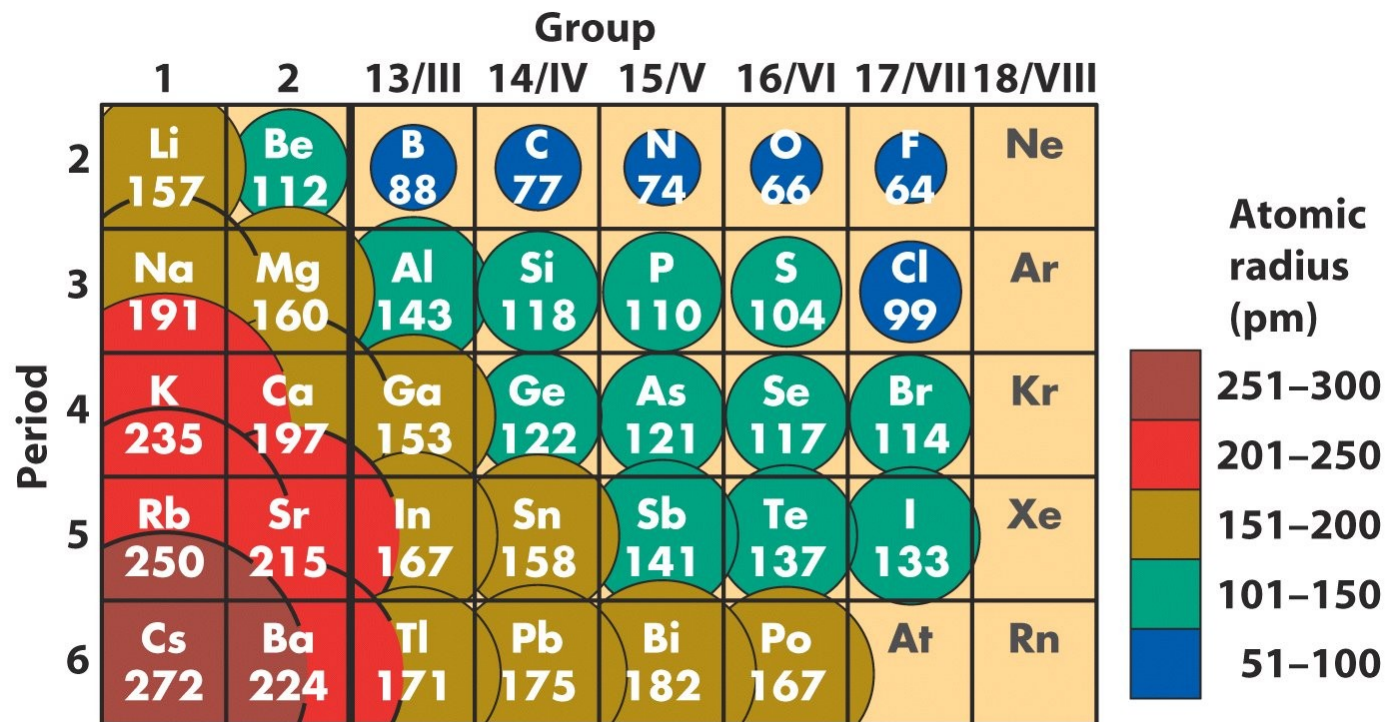
=> aumento brusco do raio

=> Anti-correlação entre energia de ionização e raio atômico.



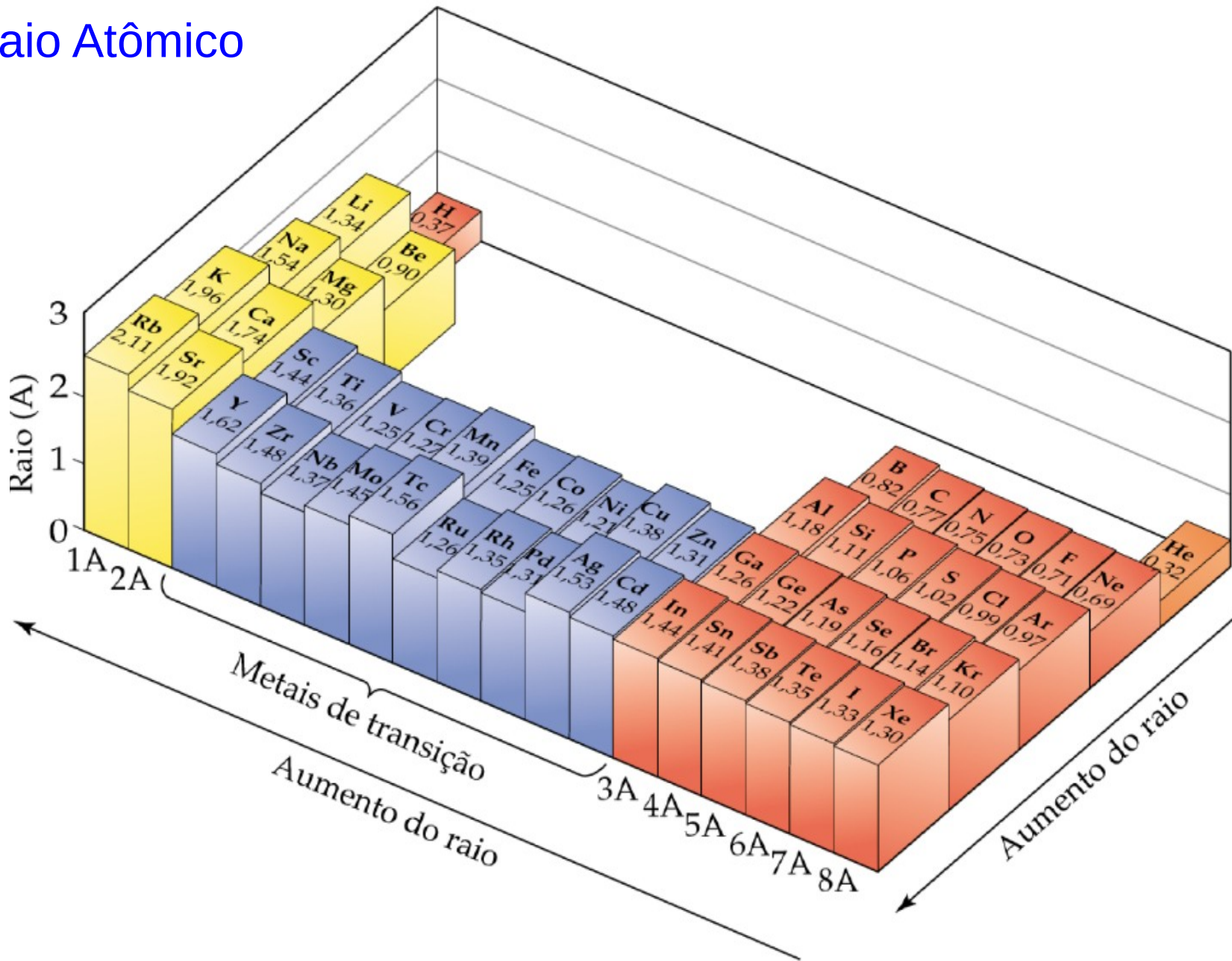
O Sistema Periódico

Raio Atômico



O Sistema Periódico

Raio Atômico

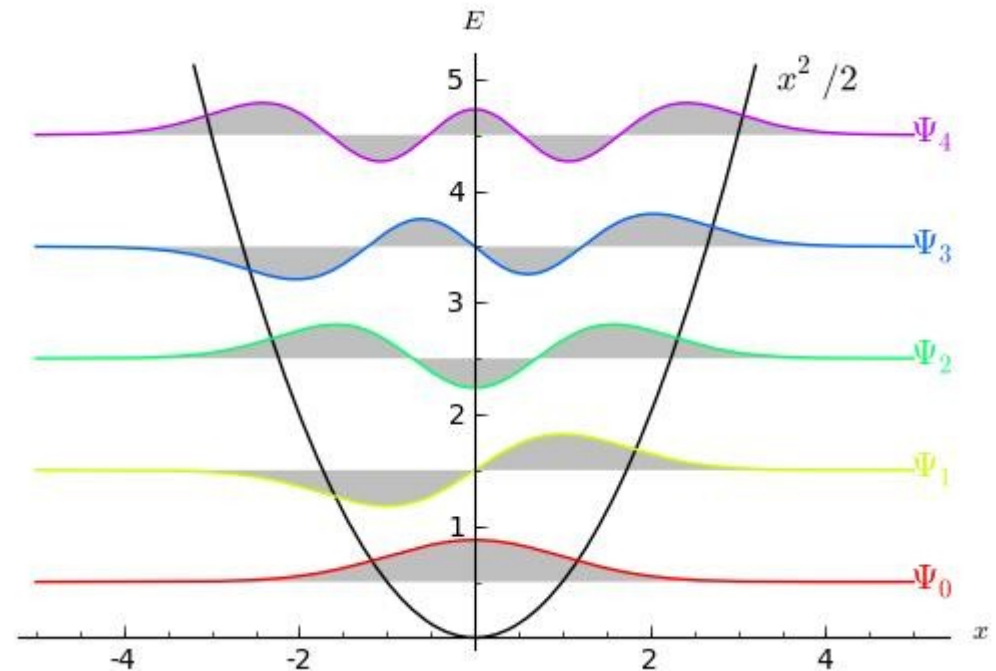


Física Quântica

FIM PARA HOJE



Universidade Federal do ABC



<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/Quantica.html>