

Aula 18

**Estrutura Atômica
(Átomos Polieletrônicos)**

Estrutura Eletrônica Átomos Polieletrônicos

A maior parte dos compostos químicos é constituída por átomos polieletrônicos.

Importância: O estudo da sua estrutura eletrônica é essencial para racionalizar:

- Propriedades
- Capacidade para estabelecerem ligações químicas

A descrição da estrutura eletrônica de átomos polieletrônicos baseia-se na expansão dos conceitos de Mecânica Quântica abordados para o caso dos átomos hidrogenoides.

Resolução da Equação de Schrödinger

O primeiro passo no estudo da estrutura eletrónica de átomos polieletrónicos é a resolução da equação de Schrödinger, de modo a encontrar:

- Funções de onda.
- Energias acessíveis aos eletrões

A partir destas últimas pode estabelecer-se:

- Distribuição dos eletrões pelos níveis de energia que lhes são acessíveis
- Energia eletrónica total do átomo, que corresponde à soma das energia de todos os eletrões que o constituem

Este último cálculo pode ser efetuado para o estado fundamental do átomo (distribuição eletrónica de mais baixa energia) ou para estados excitados.

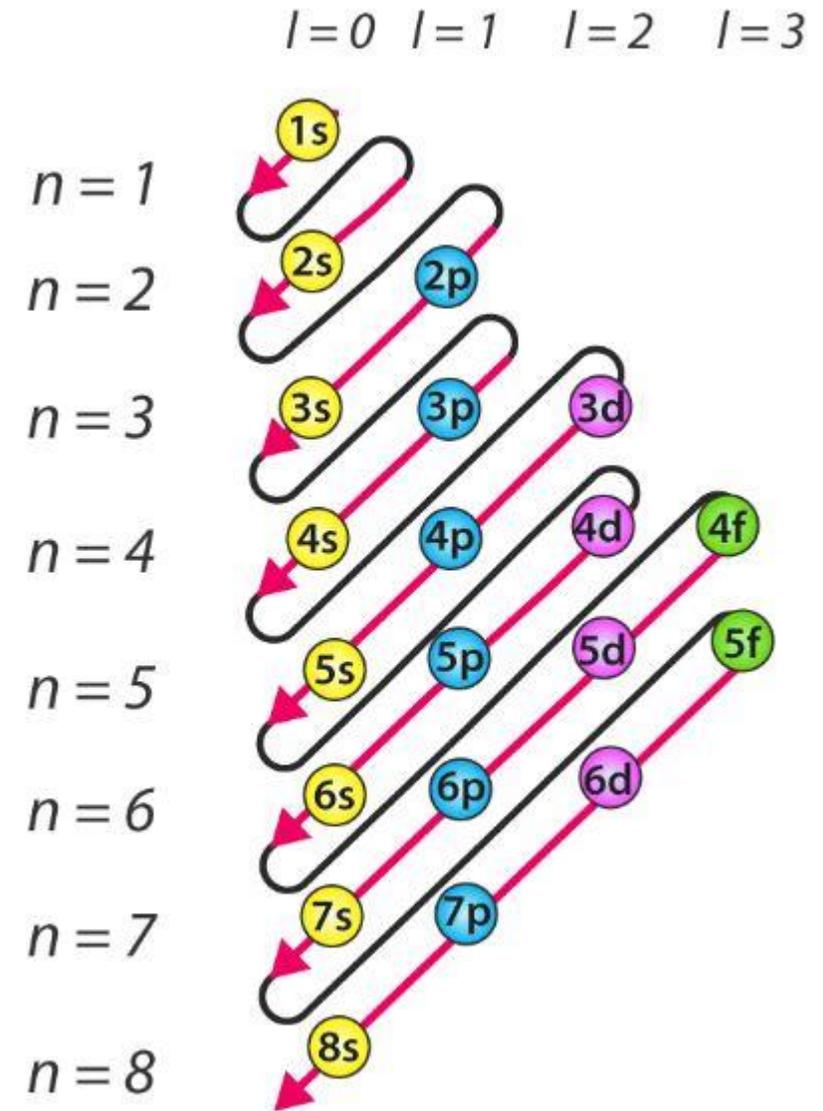
No caso de átomos polieletrónicos a equação de Schrödinger não tem resolução exata.

Mas, usando técnicas computacionais é possível hoje em dia obter soluções numéricas com elevada exatidão

Orbitais Atômicas e seu Preenchimento

A metodologia básica envolve os seguintes passos:

- (i) A função de onda de um átomo polieletrônico é escrita como uma combinação de orbitais independentes ocupadas individualmente por cada um dos elétrons.
- (ii) A resolução da equação de Schrödinger com base nesta aproximação permite determinar a **configuração eletrônica** do átomo, que corresponde à indicação:
 - dos vários orbitais ocupados pelos elétrons.
 - do seu posicionamento numa escala de energias
- (iii) As orbitais são preenchidas por ordem crescente de energia obedecendo às seguintes regras:
 - **Princípio de exclusão de Pauli:** cada orbital pode ser ocupada no máximo por dois elétrons e estes devem ter spins opostos.
 - Numa sub-camada os elétrons ocupam orbitais independentes antes de poderem ser emparelhados.
 - Regra de Hund: Um átomo no estado fundamental adota preferencialmente a configuração com o maior número possível de elétrons desemparelhados.



Definição da A Função de Onda de um Átomo Polieletrónico como uma Combinação de Orbitais Independentes

Consideremos um sistema com dois eletrões (e.g. He) e admitamos que se comportam independentemente (não interatuam entre si) sendo a função de onda expressa por:

$$\psi(1,2) = \psi(1)\psi(2) \quad (18.1)$$

Neste caso, o operador Hamiltoniano que figura na equação de Schrödinger corresponde à soma dos componentes respeitantes a cada electrão, podendo escrever-se que:

$$[\hat{H}(1) + \hat{H}(2)]\psi(1,2) = E\psi(1,2) \quad (18.2)$$

Pode mostrar-se que $\psi(1,2) = \psi(1)\psi(2)$ é solução da equação de Schrödinger, em que cada função de onda individual. $\psi(1)$ e $\psi(2)$, é solução da sua propria equação de Schrödinger.

$$\hat{H}(1)\psi(1) = E(1)\psi(1) \quad (18.3)$$

$$\hat{H}(2)\psi(2) = E(2)\psi(2) \quad (18.4)$$

Assim:

$$\begin{aligned} [\hat{H}(1) + \hat{H}(2)]\psi(1)\psi(2) &= \hat{H}(1)\psi(1)\psi(2) + \hat{H}(2)\psi(1)\psi(2) \\ &= \hat{H}(1)\psi(1)\psi(2) + \psi(1)\hat{H}(2)\psi(2) \quad [\text{uma vez que } \psi(1) \text{ é constante face a } \hat{H}(2)] \\ &= E(1)\psi(1)\psi(2) + \psi(1)E(2)\psi(2) \quad [\text{tendo em conta as equações (18.3) e (18.4)}] \\ \text{Conclui-se então que:} \quad &= [E(1) + E(2)]\psi(1)\psi(2) \quad [\text{colocando } \psi(1)\psi(2) \text{ em evidência}] \quad (18.5) \end{aligned}$$

- $\psi(1,2) = \psi(1)\psi(2)$ é solução da equação de Schrödinger
- A energia total pode ser identificada com $E = E(1) + E(2)$

Esta **aproximação falha se os eletrões interatuarem entre si** pois nesse caso o Hamiltoniano possui um termo adicional e separação de variáveis não é possível.

Spin do Electrão

O spin é um momento angular intrínseco que o electrão possui.

- Tal com a carga e a massa, não pode ser mudado ou eliminado.
- É um fenómeno puramente quântico que não tem equivalente na mecânica clássica.
- É caracterizado por um número quântico s que toma o valor fixo:

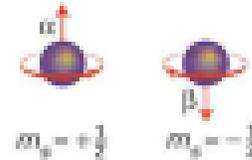
$$s = \frac{1}{2} \quad (18.6)$$

- O spin pode ter o sentido direto ou retrógrado. Estes dois estados são caracterizados pelo **número quântico de spin magnético**:

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (18.7)$$

$m_s = 1/2$ electrão α ou \uparrow

$m_s = -1/2$ electrão β ou \downarrow



O momento angular se spin é dado por:

$$S = \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad (18.8)$$

e a sua componente segundo z por:

$$S_z = m_s \hbar \quad (18.9)$$

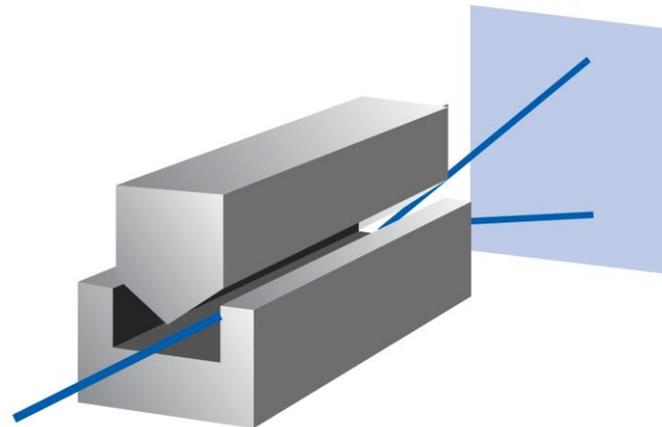
Spin do Electrão

A existência do spin foi demonstrada na **experiência de Stern-Gerlach**.

Esta experiência baseou-se na ideia de que uma partícula carregada em rotação (neste caso o electrão) comporta-se como um magneto podendo interatuar com um campo magnético.

Essa interação pode resultar numa atração ou repulsão consoante a orientação do spin relativamente ao campo.

Os átomos de prata possuem um electrão desemparelhado. Fazendo passar um feixe de átomos de Ag através de um campo magnético verificou-se a sua separação em dois feixes, um correspondendo a interação repulsiva e outro atrativa.



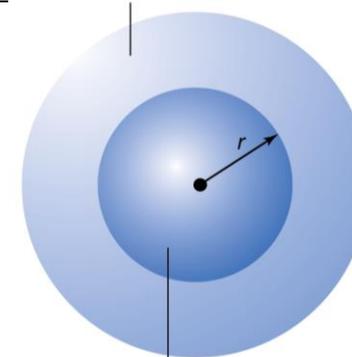
Efeito de Blindagem e Efeito de Penetração

O **efeito de blindagem** consiste na atenuação da atração coulombica exercida pelo núcleo sobre um electrão situado à distância r num átomo polieletrónico, devido ao efeito repulsivo dos todos os outros electrões pertencentes a camadas correspondents a $\leq r$.

Pode ser contabilizado assumindo que existe no núcleo uma carga pontual negativa de valor igual à soma das cargas de todos os electrões que contribuem para o efeito de blindagem.

A carga do núcleo diminui, assim, de Ze para $Z_{\text{eff}}e$, sendo esta última a **carga nuclear efetiva**.

Electrões em camadas exteriores ao raio r não provocam efeito de blindagem



Electrões presentes dentro de uma esfera de raio r provocam um efeito repulsivo equivalente a uma carga pontual negativa colocada no núcleo, com valor igual à soma das cargas de todos esses electrões

Efeito de Blindagem e Efeito de Penetração

O efeito de blindagem condiciona as energias das orbitais.

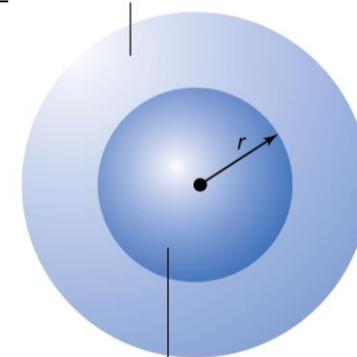
(i) Num átomo polieletrónico as energias de orbitais pertencentes à mesma camada (mesmo valor de n) obedecem à ordem $s < p < d < f$

As orbitais 2s e 2p deixam de ser degeneradas porque um eletrão 2s tem um maior poder de penetração através das camadas internas do que um eletrão 2p. Isso resulta do facto de ser mais provável encontrá-lo próximo do núcleo. Como resultado sente uma carga nuclear efetiva ($Z_{\text{eff}}e$) maior do que um eletrão 2p. A atração núcleo-eletrão é maior para um eletrão 2s do que para um eletrão 2p e a energia da orbital 2s fica mais negativa do que a da orbital 2p.

Análogamente o efeito de penetração é menor para um eletrão d do que para um eletrão p da mesma camada e a energia da orbital p é menor do que a da orbital d.

(ii) As várias orbitais de uma mesma sub-camada (e.g. as três orbitais p) mantêm-se degeneradas porque possuem mesma distribuição radial e, como tal, estão sujeitas à mesma carga nuclear efetiva.

Eletrões em camadas exteriores ao raio r não provocam efeito de blindagem



Electrões presentes dentro de uma esfera de raio r provocam um efeito repulsivo equivalente a uma carga pontual negativa colocada no núcleo, com valor igual à soma das cargas de todos esses electrões

Estrutura Eletrônica: Preenchimento de Orbitais e Eletrões de Valência

Eletrões de valência são os eletrões da última camada de um átomo no estado fundamental.

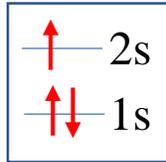
São muito importantes pois são os principais implicados na formação de ligações químicas.

O nome deriva do facto de valência ser o número de ligações químicas em que um átomo pode estar envolvido.

Tendo em conta as regras atrás enunciadas:

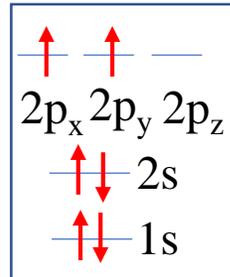
Li ($Z = 3$; 3 eletrões)

- Configuração eletrónica: $1s^2 2s^1$
- N° eletrões de valência = 1 ($2s$)



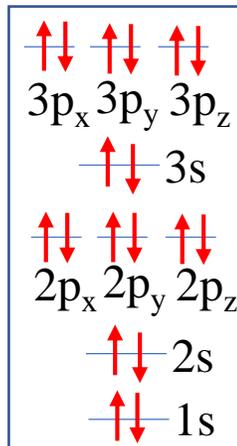
C ($Z = 6$; 6 eletrões)

- Configuração eletrónica: $1s^2 2s^2 2p^2$
- N° eletrões de valência = 4 ($2s^2 2p^2$)



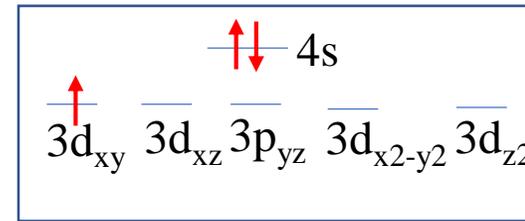
Ar ($Z = 18$; 18 eletrões)

- Configuração eletrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- N° eletrões de valência = 8 ($3s^2 3p^6$)



Sc ($Z = 21$; 21 eletrões)

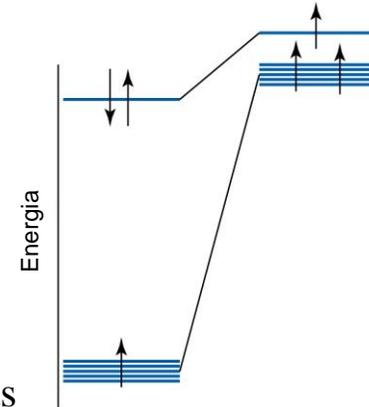
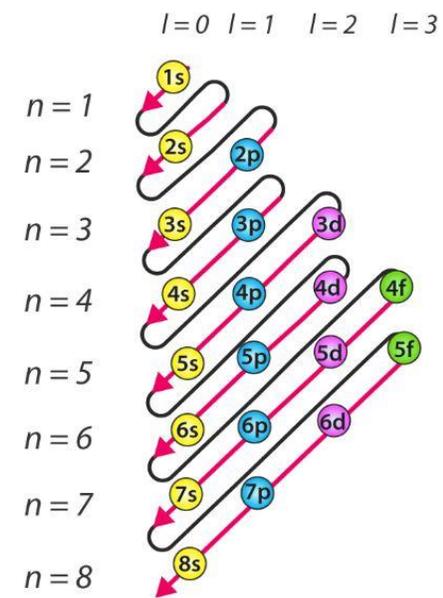
- Configuração eletrónica: $[Ar] 3d^1 4s^2$
- N° eletrões de valência = 3 ($3d^1 4s^2$)



Não segue o andamento previsto $4s 3d$.

Isso é indicado por observações espectroscópicas

A distância mais provável ao núcleo é menor para uma orbital $3d$ do que para a $4s$. Assim 2 eletrões $3d$ repelem-se mais do que 2 eletrões $4s$. Por essa razão no Sc a configuração $[Ar] 3d^1 4s^2$ é mais estável (i.e. corresponde a menor energia) do que as alternativas $[Ar] 3d^3$ e $[Ar] 3d^2 4s^1$.



Orbitais de Campo Autoconsistente

Há técnicas computacionais que permitem soluções mais exatas da equação de Schrödinger do que as anteriormente apresentadas.

Uma delas desenvolvida por D. H. Hartree (antes de existirem computadores) e V. Fock designa-se **metodologia de campo autoconsistente Hartree-Fock (HF-SCF)**.

Esta metodologia baseia-se nas seguintes hipóteses:

- Admite-se que a estrutura eletrónica do átomo obedece às regras de preenchimento acima indicadas (e.g. para o Neon a configuração eletrónica é $1s^2 2s^2 2p^6$).
- Considera-se que as orbitais podem ser aproximadas por orbitais hidrogenoides atómicas.
- Estimam-se funções de onda aproximadas para todos os eletrões excepto um deles.
- Resolve-se a equação de Schrödinger para esse eletrão considerando que está sujeito a uma energia potencial determinada pela atração nuclear e os efeitos repulsivos de todos os outros eletrões.
- Repete-se o processo para os restantes eletrões obtendo-se uma primeira aproximação das funções de onda que descrevem as orbitais
- Estas são utilizadas num novo ciclo de cálculo e os ciclos continuam até que as diferenças entre as funções de onda e energias obtidas numa iteração e na anterior sejam insignificantes.
- Essas soluções são autoconsistentes e correspondem a funções de distribuição radial que mostram o agrupamento da densidade eletrónica em camadas, tal como sugerido pelo princípio de preenchimento das orbitais
- Constituem um suporte importante para discutir as propriedades periódicas dos átomos.

Problema 8B.1 (p. 369)

Indique a expressão da função de onda para o estado excitado do átomo de He com configuração $1s^1 2s^1$

A função de onda do He na configuração $1s^2 2s^1$ é dada pelo produto das funções de onda correspondentes às orbitais 1s e 2s:

$$\psi = \psi_{1s} \psi_{2s}$$

$$\psi = \underbrace{\frac{1}{2\pi^{1/2}} 2 \left(\frac{Z_1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z_1 r_1 / a_0}}_{\psi_{1s}} \times \underbrace{\frac{1}{2\pi^{1/2}} \frac{1}{8^{1/2}} \left(\frac{Z_2}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Z_2 r_2}{a_0} \right) e^{-Z_2 r_2 / 2a_0}}_{\psi_{2s}}$$

$$\psi_{1s} = Y_{0,0} \times R_{1,0}$$

$$\psi_{2s} = Y_{0,0} \times R_{2,0}$$

Usando $Z_1 = 2$ e $Z_2 = 1$ como indicado no enunciado vem:

$$\psi = \frac{1}{2\pi a_0^3} \left(2 - \frac{r_2}{a_0} \right) e^{-(2r_1 + r_2) / 2a_0}$$

Problema 8B.2 (p. 370)

Calcule o momento angular de spin para o núcleo do átomo de N-14, que possui $s = 1$.

Para um núcleo com $s = 1$ vem

$$\begin{aligned} S &= \hbar \sqrt{s(s+1)} \\ &= 1.055 \times 10^{-34} \sqrt{1(1+1)} \\ &= 1.49 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \end{aligned}$$

Problema 8B.3 (p. 372)

Escreva a configuração eletrônica do átomo de magnésio no estado fundamental

Para o magnésio $Z = 12$. Há, portanto, 12 elétrons para distribuir pelas orbitais.

A configuração eletrônica será. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

ou $[\text{Ne}]3s^2$

Problema 8B.4 (p. 374)

Preveja a configuração eletrônica do estado fundamental para: (a) Cu^{2+} ; (b) S^{2-}

(a) Para Cu, $Z = 29$. Há, portanto, 27 elétrons para distribuir pelas orbitais do Cu^{2+} .

A configuração eletrônica do Cu será. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$

ou $[\text{Ar}]4s^2 3d^9$

Os dois elétrons perdidos são os da orbital 4s que tem maior energia que a 3d. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$

A configuração eletrônica do Cu^{2+} será. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$

ou $[\text{Ar}]3d^9$

(b) Para S, $Z = 16$. Há, portanto, 18 elétrons para distribuir pelas orbitais do S^{2-} .

A configuração eletrônica do S será. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

ou $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$

A configuração eletrônica do S^{2-} será. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

que é idêntica à do Argon