Aula 16

Estrutura Atómica
(Átomos Hidrogenóides)
Parte 1

<u>Estrutura Atómica</u>

O termo **estrutura atómica** refere-se à descrição do modo como os electrões estão organizados nos átomos em torno do núcleo.

Essa descrição baseia-se nos conceitos de Mecânica Quântica já abordados ou a introduzir nos próximos capítulos da matéria.

Importância: O estudo da estrutura atómica é um aspeto básico da Química pois permite racionalizar:

- Estruturas
- Propriedades
- Reatividade

de átomos e moléculas

Átomos Hidrogenóides

Átomos hidrogenóides são átomos neutros ou iões, com número atómico *Z* (número de protões), contendo apenas 1 eletrão

Exemplos: H, He^{+}, Li^{2+}, C^{5+}, U^{91+}

Nota: alguns destes átomos altamente ionizados podem ser encontrados nas regiões periféricas das estrelas

Átomos polielectrónicos são todos os átomos neutros ou iões que contêm mais do que 1 eletrão

Exemplos: Todos os átomos neutros diferentes de H

Os átomos hidrogenóides, e o H em particular, são importantes porque:

- A correspondente equação de Schrödinger pode ser resolvida exatamente
- Os conceitos e resultados daí extraídos podem ser usados para descrever as estruturas de átomos polielectrónicos.

Espetros de Átomos Hidrogenóides

A produção de uma descarga elétrica suficientemente forte no seio de H_2 gasoso, gera átomos de H em estados energéticamente excitados mediante a quebra da ligação H-H.

Esses átomos emitem radiação eletromagnética com frequências discretas, quando perdem a energia ganha regressando ao estado fundamental.

O registo dessa emissão em termos de frequência (ν, tipicamente em Hertz), número de onda ($\tilde{\nu} = \nu / c$, tipicamente em cm^{-1}) ou comprimento de onda (λ = c/ν, tipicamente em nm) da radiação emitida constitui o **espetro de emissão do átomo**.

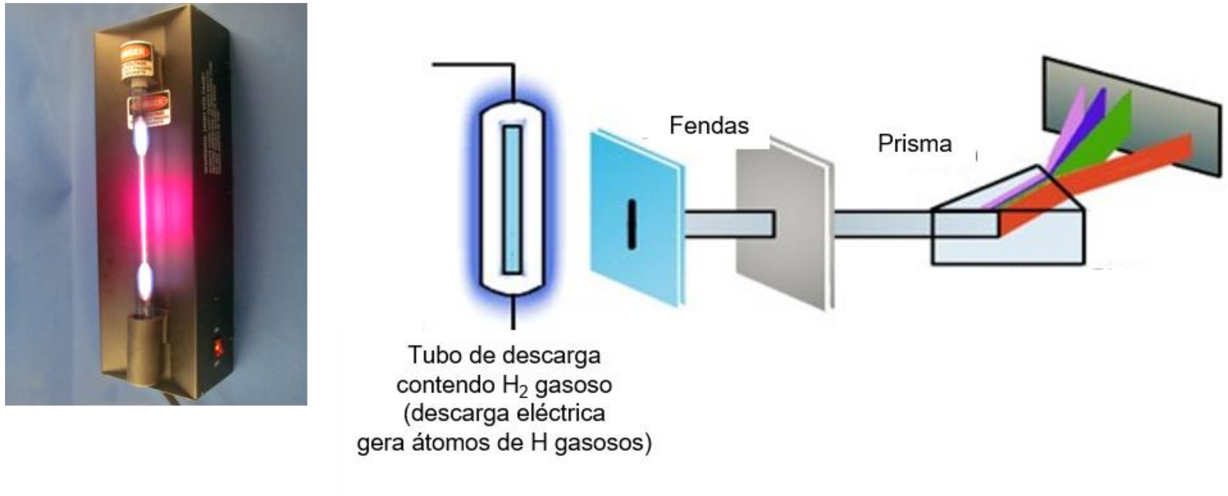


Figura 2. Esquema de um espectrómetro de emissão e lâmpada de hidrogénio

Espetros de Átomos Hidrogenóides

O espectro átomos hidrogenóides é constituído por riscas em diferentes gamas de comprimento de onda..

No caso do átomo de hidrogénio é possível distinguir quatro grupos de riscas (Figura 2)

Esses grupos são conhecidos pelos nomes dos seus descobridores: Lyman, Balmer, Paschen e Brackett.

O espetroscopista sueco Johannes Rydberg verificou em 1890 que as várias riscas podiam ser descritas pela equação:

$$\boxed{\tilde{\nu} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)} \qquad (16.1)$$

em que:

- $n_1 = 1, 2, \ldots$
- $n_2 = n_1+1, n_1+2, \ldots$
- $R_H = 109677\ \text{cm}^{-1}$ (constante de Rydberg para o hidrogénio)

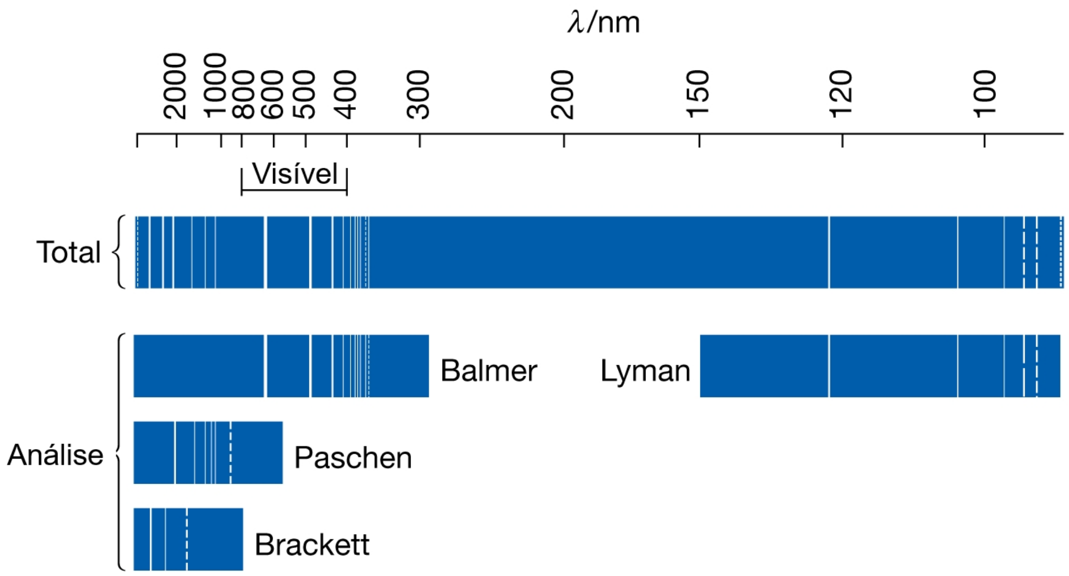


Figura 2. Espectro de emissão do hidrogénio atómico

- Série de Lyman: $n_1 = 1$; $n_2 = 2, 3, 4\ldots$
- Série de Balmer: $n_1 = 2$; $n_2 = 3, 4, 5\ldots$
- Série de Paschen: $n_1 = 3$; $n_2 = 4, 5, 6\ldots$
- Série de Brackett: $n_1 = 4$; $n_2 = 5, 6, 7\ldots$

Espetros de Átomos Hidrogenóides

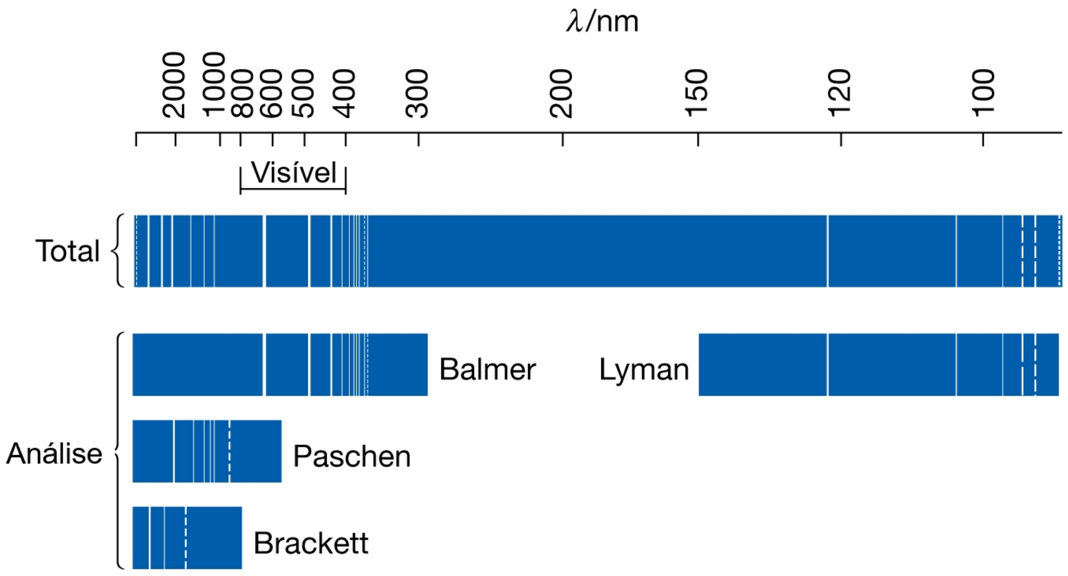
Conclusão:

A existência de riscas discretas sugere fortemente que:

- A energia do átomo de H está quantificada.
- A radiação electromagnética induz transições entre diferentes estados de energia do átomo (por absorção), ou resulta de transições entre eles (por emissão).

A equação de Bohr traduz a relação entre a variação de energia do átomo e a frequência do fotão absorvido ou emitido:

$$\boxed{\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}} \qquad (16.2)$$



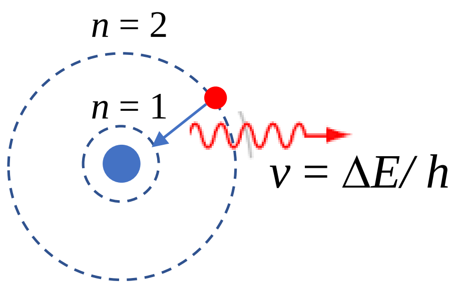
Explicação Quântica da Observação de Espetros Atómicos de Emissão

Mas afinal o que acontece quando a energia do átomo varia por interação com a radiação?

A teoria quântica permite explicar esta questão, com base no modelo do átomo proposto por Rutherford e Bohr.

Este modelo considera que um átomo de hidrogenóide de número atómico Z é constituído por um electrão rodando em torno de um núcleo de carga $+Ze$.

Cada risca é originada pela emissão de radiação associada à passagem de um electrão de um nível de energia mais elevada para um outro de energia mais baixa. Essa emissão gera um fotão de frequência $\nu = \Delta E/h$



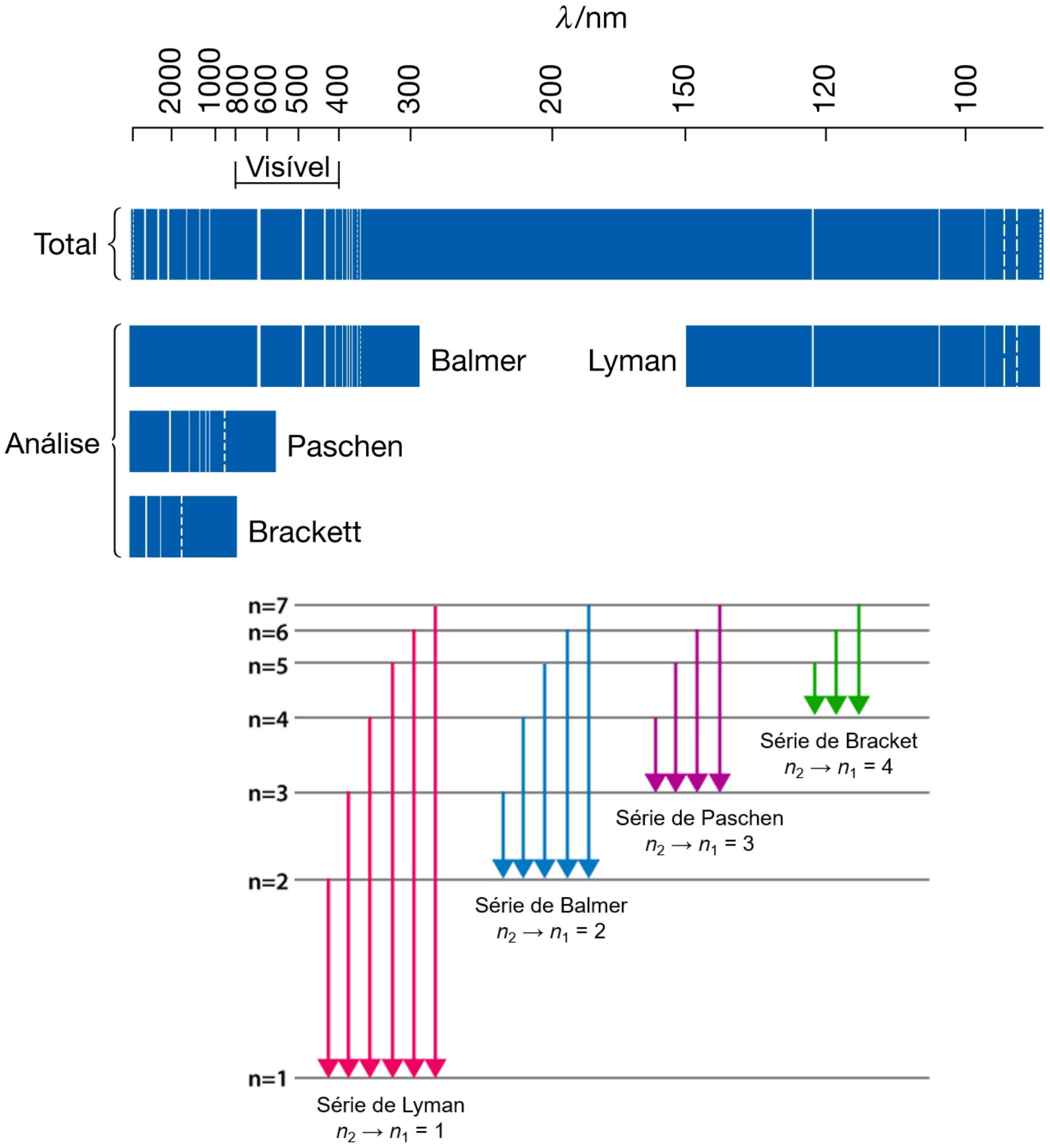
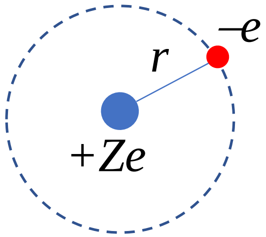


Figura 3. Espectro de emissão do hidrogénio atómico e trnasições correspondentes às diferentes riscas observadas

Energias Eletrónicas Permitidas: Resolução da Equação de Schrödinger



As energias acessíveis ao eletrão num átomo hidrogenóide e as funções de onda, ψ, correspondentes podem ser obtidas resolvendo a equação de Schrödinger.

$$-\frac{\hbar}{2\mu}\nabla^2\psi + \underbrace{V}_{\text{Energia potencial}}\psi = \underbrace{E}_{\text{Energia total}}\psi \qquad (16.3)$$

onde μ é a massa reduzida dada por:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N} \qquad (16.4)$$

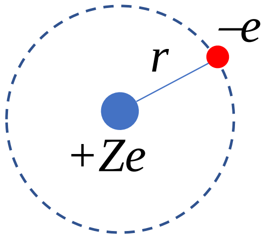
μ depende da massa do electrão m_e e da massa do núcleo m_N que, no caso do hidrogénio é constituído apenas por um protão. Como:

$$\left.\begin{aligned} m_e &= 9.11\times10^{-31}\ \text{Kg} \\ m_p &= 1.67\times10^{-27}\ \text{Kg} \end{aligned}\right\} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{9.11\times10^{-31}} + \frac{1}{1.67\times10^{-27}} \quad \Rightarrow \quad \mu = 9.11\times10^{-31} \sim m_e$$

Como a massa do electrão é muito menor do que a massa do protão m_p conclui-se que $\mu \sim m_e$.

Conclusão: o protão pode ser considerado fixo

Energias Eletrónicas Permitidas: Resolução da Equação de Schrödinger



Energia Potencial

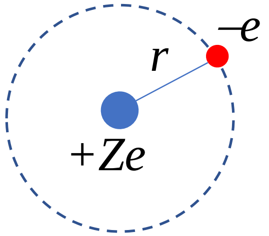
Para resolver a equação de Schrödinger é necessário conhecer a expressão que dá a energia potencial V do electrão. A interação electrão-núcleo é apenas eletrostática. Assim, para um átomo hidrogenóide com número atómico Z e carga nuclear Ze, a energia potencial do eletrão é dada por:

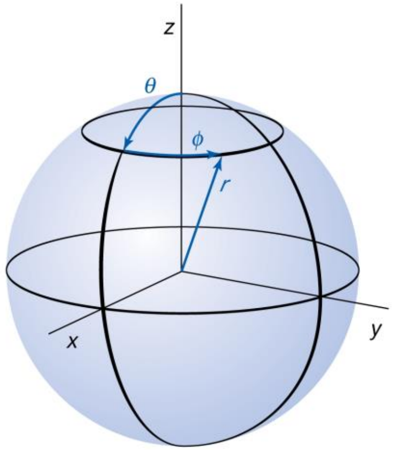
$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r} \qquad (16.5)$$

onde:

- r é a distância do electrão ao núcleo
- $\varepsilon_o = 8.854\times10^{-12}$ $J^{-1}\cdot C^2\cdot m^{-1}$ é a permitividade no vazio

Resolução da Equação de Schrödinger





A resolução da equação de Schrödinger é realizada usando coordenadas esféricas.

Segue de perto a metodologia exemplificada para a rotação de uma partícula à superfície de uma esfera.

A função de onda é separada numa componente radial $R(r)$ e numa componente angular $Y(\theta,\phi)$

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi) \tag{16.6}$$

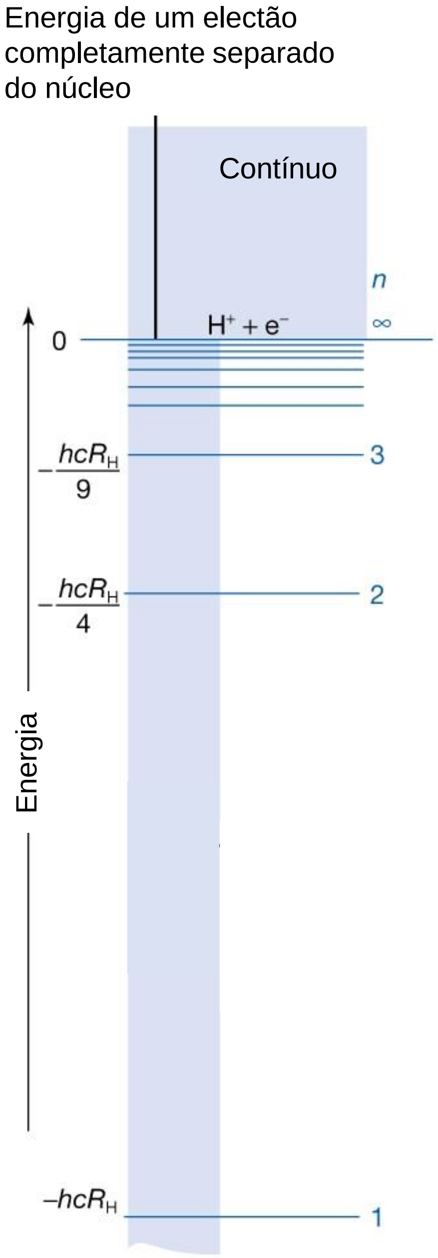
e as equações correspondents são resolvidas individualmente.

Como habitualmente as restrições impostas às funções de onda pela existência de condições fronteira conduzem ao aparecimento de **números quânticos** e à quantificação da energia, o que está qualitativamente em concordância com as características observadas nos espetros de emissão.

Neste caso há 3 condições fronteira e **3 números quânticos** que estão relacionados:

- ψ deve decair para zero quando $r \to \infty$
  número quântico principal $\boxed{n = 1, 2, \ldots}$ (16.7)
- ψ deve estar em fase, no início e fim de uma rotação em torno dos polos: $\psi(2\pi+\theta) = \psi(\theta)$
  número quântico de momento angular, $\boxed{l = 0, 1, 2\ldots, n-1}$ (16.8)
- ψ deve estar em fase, no início e fim de uma rotação em torno do equador: $\psi(2\pi+\phi) = \psi(\phi)$
  número quântico magnético, $\boxed{m_l = 0, \pm 1, \pm 2\ldots, \pm l}$ (16.9)

Resolução da Equação de Schrödinger: Energia



Resolvendo a equação de Schrödinger conclui-se que **a energia só depende de *n*** e é dada por

$$\boxed{E_n = -\frac{hcR_N Z^2}{n^2}} \qquad (n = 1, 2, \ldots) \qquad (16.10)$$

$$\boxed{R_N = \frac{\mu e^2}{8\varepsilon_o^2 h^3 c}} \qquad \text{(Constante de Rydberg)} \qquad (16.11)$$

$$\boxed{\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}} \qquad \text{(Massa reduzida)} \qquad (16.12)$$

onde:

h = constante de Planck

c = velocidade da luz

R_N = constante de Rydberg

Z = número atómico

μ = massa reduzida

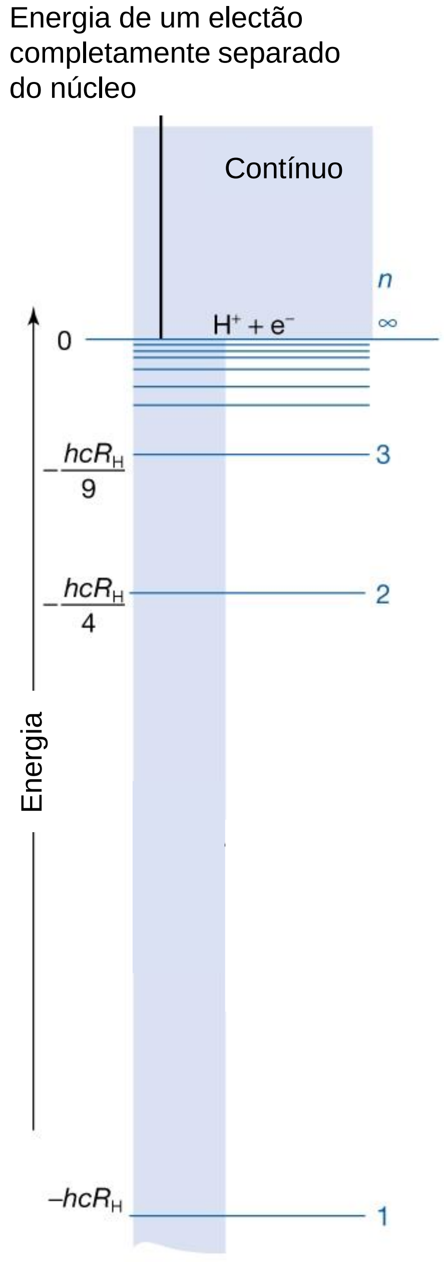
e = carga elementar

ε_o = permitividade no vazio

m_e = massa do eletrão

m_N = massa do eletrão

Resolução da Equação de Schrödinger: Energia



Para além disso, a análise da equação (16.10) permite concluir que:

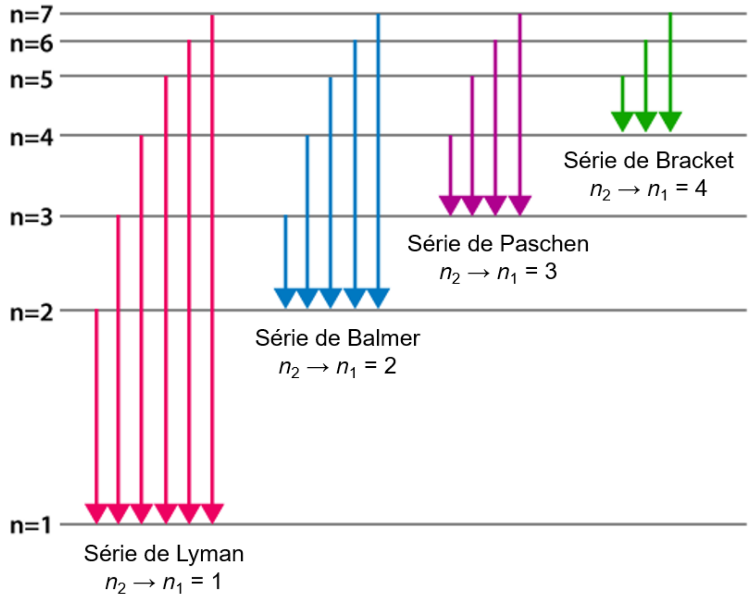
- O facto de E_n depender de $1/n$ implica que o espaçamento entre níveis vai diminuindo à medida que a energia aumenta.
- O sinal negativo "–" implica que as energias do electrão ligado ao núcleo são todas inferiores à energia do electrão livre.
- O valor $E = 0$ (convém relembrar que E representa a energia total), que corresponde a $n = \infty$, refere-se à situação em que o electrão está infinitamente separado do núcleo ($V = 0$) e ambos estão estacionários ($E_k = 0$, energia cinética nula).
- O facto de a energia ser proporcional a Z^2 tem duas origens:
  (*i*) um electrão a uma distância *r* de um núcleo de carga *Ze* tem uma energia potencial *Z* vezes mais negativa do que se estiver à mesma distância de um protão (Z =1).
  (*ii*) Se a carga nuclear for maior, a probabilidade de encontrar o electrão perto do núcleo torna-se maior o que também aumenta *V*. Este fator também é proporcional a *Z*.

Diferença Entre Níveis de Energia Eletrónica

A equação (16.10) permite também explicar a equação de Rydberg e o espetro de emissão do átomo de hidrogénio. De facto no caso do hidrogénio Z = 1. Consequentemente:

$$\boxed{\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = -\left(\frac{hcR_\mathrm{N}}{n_2^2}\right) - \left(-\frac{hcR_\mathrm{N}}{n_1^2}\right) = hcR_\mathrm{N}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)} \qquad (16.13)$$

As riscas observadas no espectro de emissão do hidrogénio corrrespondem, assim, a transições electrónicas de um nível com energia mais elevada (n_2) para um nível de energia mais baixa (n_1).



Transições Eletrónicas para o Átomo de Hidrogénio

Energia de Ionização

A energia de ionização (I) é a anergia minima necessária para remover um electrão de um átomo.

Corresponde à enegia associada à transição de um electrão de um dado estado de número quantico n_1 para um nível de energia tal que $n_2 = \infty$.

No caso do o estado fundamental do hidrogénio ($n_1 = 1$) a equação (16.10) permite concluir que:

$$\boxed{I = hcR_{\mathrm{N}}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right)} \tag{16.14}$$

$R_{\mathrm{N}} = 1.097376\times10^{5}$ cm^{-1} = 1.097376×10^{7} m^{-1}

$h = 6.626\times10^{-34}$ J·s

$c = 2.998\times10^{8}$ m·s^{-1}

$$I = 6.626\times10^{-34}\times2.998\times10^{8}\times1.097376\times10^{7}$$

$= 2.180\times10^{-18}$ J

$= 13.62$ eV   (1 eV = 1.60×10^{-19} J)

Problema 8.A.1 (p. 358)

Uma transição na série de Bracket para o Li^{2+} é observada a 450 nm. Qual o número quântico do correspondente nível de nergia superior (n_2)?

Para a série de Barcket o nível de mais baixa energia é $n_1 = 4$

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = hcR_N Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\cancel{h}\frac{\cancel{c}}{\lambda} = \cancel{h}\cancel{c}R_N Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\Delta E = h\frac{c}{\lambda}$$

$$\boxed{\frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{\lambda R_N Z^2}}$$

$n_1 = 4$

$R_N = 1.097376\times10^5\ \mathrm{cm^{-1}} = 1.097376\times10^7\ \mathrm{m^{-1}}$

$\lambda = 450\ \mathrm{nm} = 450\times10^{-9}\ \mathrm{m} = 4.5\times10^{-7}\ \mathrm{m}$

$$\frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{4^2}^{2} - \frac{1}{4.5\times10^{-7}\times1.09677\times10^7\times3^2} = 0.04 \Rightarrow \boxed{n_2 = 5}$$

Problema 8.A.2 (p. 359)

Qual a energia necessária para ionizar um átomo de hidrogénio a partir do seu primeiro estado excitado?

$$\Delta E = hcR_{\mathrm{N}}Z^2\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

A ionização corresponde a $n_2 = \infty$

O 1º estado excitadocorresponde a $n_1 = 2$

Para o átomo de hidrogénio $Z = 1$

$R_{\mathrm{N}} = 1.097376\times10^{5}$ cm^{-1} = 1.097376×10^{7} m^{-1}

$h = 6.626\times10^{-34}$ J·s

$c = 2.998\times10^{8}$ m·s^{-1}

$$\Delta E = 6.626\times10^{-34}\times2.998\times10^{8}\times1.097376\times10^{7}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{\infty^2}\right)$$

$= 5.45\times10^{-19}$ J

$N_A = 6.022\times10^{23}$ mol^{-1}

$\Delta E = 0.001\times6.022\times10^{23}\times5.447\times10^{-19} = 328$ kJ·mol^{-1}

1 eV = 1.60×10^{-19} J

ΔE $5.45\times10^{-19}/1.60\times10^{-19} = 3.41$ eV