

capítulo 29

Um professor, ensinando com o auxílio da tabela periódica, aponta para um dos elementos. A tabela periódica é um dos triunfos da física quântica aplicada aos sistemas atômicos. (Charles D. Winters)

Física Atômica

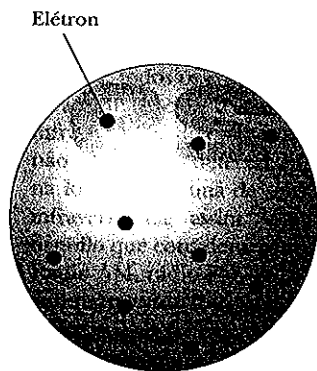
No Capítulo 28, introduzimos alguns dos conceitos básicos e técnicas usados na física quântica, juntamente com suas aplicações a vários sistemas simples. Este capítulo descreve as aplicações da física quântica a modelos estruturais de átomos mais sofisticados do que os modelos vistos anteriormente.

Uma grande parte deste capítulo lida com o estudo do átomo de hidrogênio do ponto de vista da física quântica. Estudamos o átomo de hidrogênio no Capítulo 11 (vol. I) usando o enfoque semiclássico de Bohr. Neste capítulo analisaremos o átomo de hidrogênio com um modelo quântico completo. Embora o átomo de hidrogênio seja o sistema atômico mais simples, é um sistema especialmente importante de ser compreendido por vários motivos:

- Muito do que aprendemos sobre o átomo de hidrogênio, com seu único elétron, pode ser estendido a íons monoelétrônicos como He^+ e Li^{2+} .
- O átomo de hidrogênio é um sistema ideal para se fazer testes precisos da teoria comparados com a experiência e para melhorar nossa compreensão global da estrutura atômica.
- Os números quânticos utilizados para caracterizar os estados permitidos do hidrogênio podem ser utilizados para descrever qualitativamente os estados permitidos

Sumário do Capítulo

- 29.1 Modelos Estruturais Primitivos do Átomo
- 29.2 Novamente o Átomo de Hidrogênio
- 29.3 O Número Quântico Magnético do Spin
- 29.4 As Funções de Onda para o Hidrogênio
- 29.5 Interpretação Física dos Números Quânticos
- 29.6 O Princípio da Exclusão e a Tabela Periódica
- 29.7 Espectros Atômicos: no Visível e de Raios X
- 29.8 Conexão com o Contexto – Átomos no Espaço
- Resumo

**Figura 29.1**

O modelo de Thomson do átomo com os elétrons embutidos na carga positiva como sementes em uma melancia.

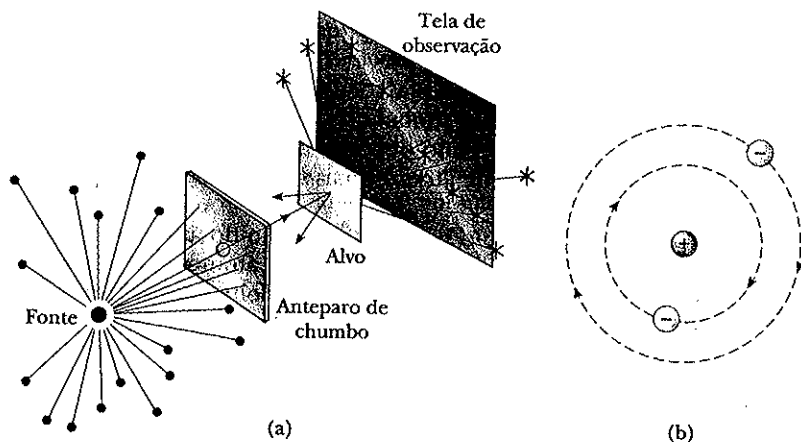
- de átomos mais complexos. Essa caracterização nos permite compreender a tabela periódica dos elementos, que é um dos maiores triunfos da física quântica.
- As idéias básicas sobre a estrutura atômica precisam ser bem compreendidas antes de tentarmos lidar com as complexidades das estruturas moleculares e com as estruturas eletrônicas dos sólidos.

29.1 • MODELOS ESTRUTURAIS PRIMITIVOS DO ÁTOMO

O modelo estrutural do átomo nos dias de Newton descrevia o átomo apenas como uma esfera pequena, dura e indestrutível – um modelo corpuscular que ignorava qualquer estrutura interna do átomo. Embora este modelo tenha sido uma boa base para a teoria cinética dos gases (Capítulo 16, vol. II), novos modelos estruturais precisaram ser criados quando experiências posteriores revelaram a natureza elétrica dos átomos. J. J. Thomson sugeriu um modelo estrutural que descrevia o átomo como um volume contínuo de carga positiva com elétrons embutidos em toda parte do volume, assim como as sementes em uma melancia (Figura 29.1).

Em 1911, Ernest Rutherford e seus alunos Hans Geiger e Ernst Marsden realizaram uma experiência crítica que mostrou que o modelo de Thomson não poderia ser correto. Nessa experiência, um feixe de partículas alfa carregadas positivamente era projetado sobre uma película metálica delgada, como na Figura 29.2a. A maioria das partículas atravessava a película como se estivesse percorrendo o vácuo – isso era consistente com o modelo de Thomson. Mas alguns dos resultados da experiência foram assombrosos: muitas partículas alfa foram desviadas de sua direção original de percurso em ângulos muito grandes. Algumas partículas foram até mesmo desviadas de volta, invertendo sua direção de percurso. Quando Geiger informou Rutherford sobre esses resultados, Rutherford escreveu: “Foi o acontecimento mais incrível na minha vida. Foi como se você disparasse um projétil de 15 polegadas contra um pedaço de papel e ele se refletisse e o atingisse”.

Não eram esperados desvios tão grandes com base no modelo de Thomson. De acordo com esse modelo, uma partícula alfa carregada positivamente nunca se

**Figura 29.2**

(a) Técnica de Rutherford para observar o espalhamento de partículas alfa por uma delgada película-alvo. A fonte é uma substância radioativa natural, como o rádio. (b) Modelo planetário de Rutherford para o átomo.

aproximaria de uma concentração suficientemente grande de carga positiva para causar quaisquer deflexões de grande ângulo. Rutherford explicou seus resultados surpreendentes com um novo modelo estrutural – supôs que a carga positiva estava concentrada em uma região que era pequena em relação ao tamanho do átomo. Chamou essa concentração de carga positiva de **núcleo** do átomo. Supôs que quaisquer elétrons pertencentes ao átomo estavam fora do núcleo. Para explicar por que esses elétrons não eram puxados para dentro do núcleo pela força elétrica atrativa, Rutherford imaginou que os elétrons deslocavam-se em órbitas ao redor do núcleo da mesma maneira como os planetas descrevem uma órbita em torno do Sol, como na Figura 29.2b.

Existem duas dificuldades básicas com o modelo estrutural planetário de Rutherford. Como vimos no Capítulo 11 (vol. I), um átomo emite frequências características discretas de radiação eletromagnética e não outras; o modelo de Rutherford é incapaz de explicar esse fenômeno. Uma segunda dificuldade é que os elétrons de Rutherford têm uma aceleração centrípeta. De acordo com as equações de Maxwell no eletromagnetismo, cargas orbitando com frequência f têm aceleração centrípeta e , portanto, deveriam irradiar ondas eletromagnéticas de frequência f . Infelizmente, esse modelo clássico leva a um desastre quando aplicado ao átomo. À medida que o elétron irradia energia do sistema elétron-próton, o raio da órbita do elétron diminui continuamente e aumenta sua frequência de revolução. Energia é transferida continuamente para fora do sistema por radiação eletromagnética. Consequentemente, diminui a energia do sistema, resultando na diminuição da órbita do elétron. A diminuição na energia total leva a um aumento na energia cinética do elétron,* a uma frequência cada vez maior da radiação emitida e a um rápido colapso do átomo quando o elétron mergulha no núcleo (Figura 29.3).

O palco estava armado para Bohr! Para evitar as previsões erradas do modelo de Rutherford – elétrons caindo no núcleo e um espectro de emissão contínuo a partir dos elementos – Bohr postulou que a teoria clássica da radiação não vale para sistemas de tamanho atômico. Ele superou o problema de um átomo que perde continuamente energia ao aplicar, aos elétrons atômicos em órbita, as idéias de Planck dos níveis de energia quantizados. Assim, como descrito na Seção 11.5 (vol. I), Bohr postulou que os elétrons nos átomos estão geralmente confinados a órbitas estáveis, não-radiantes, chamadas de estados estacionários. Além disso, aplicou o conceito de fóton de Einstein para chegar a uma expressão para a frequência da radiação emitida quando o átomo faz uma transição de um estado estacionário para outro.

Uma das primeiras indicações de que a teoria de Bohr necessitava de modificação surgiu quando foram usadas técnicas espectroscópicas melhoradas para examinar as raíes espectrais do hidrogênio. Descobriu-se que muitas das raíes na série de Balmer e em outras séries não eram de modo algum raíes simples. Em vez disso, cada raia era um grupo de linhas muito próximas. Surgiu uma dificuldade adicional quando foi observado que, em algumas situações, algumas raíes espectrais simples eram divididas em três raíes muito próximas quando os átomos eram colocados em um campo magnético intenso.

Esforços para explicar os desvios do modelo de Bohr levaram a melhorias no modelo estrutural do átomo. Uma das mudanças introduzidas foi o conceito de que o elétron tem um momento angular intrínseco chamado *spin*, que discutimos no Capítulo 22 (vol. III) em termos da contribuição do spin para as propriedades magnéticas dos materiais. Discutiremos com mais detalhes o spin neste capítulo.

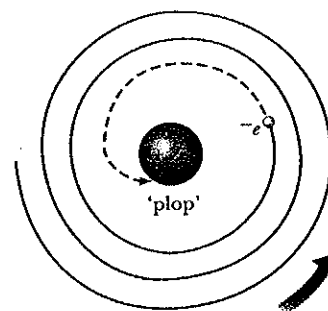


Figura 29.3

A expectativa clássica para o átomo nuclear. Como os elétrons acelerados irradiam energia, a órbita decai até que o elétron caia dentro do núcleo.

* À medida que um sistema orbital que interage por uma lei de força que diminui com o quadrado da distância perde energia, aumenta a energia cinética do corpo em órbita, mas a energia potencial do sistema diminui por um valor maior, de tal forma que a variação na energia total do sistema seja negativa.

29.2 • NOVAMENTE O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Um tratamento quântico do átomo de hidrogênio requer uma solução da equação de Schrödinger (Equação 28.30), com U sendo a energia potencial elétrica do sistema elétron-próton. A solução matemática completa da equação de Schrödinger aplicada ao átomo de hidrogênio fornece uma descrição completa e bonita das propriedades do átomo. Contudo, os procedimentos matemáticos que formam a solução estão além do alcance deste livro e, dessa forma, os detalhes serão omitidos. As soluções para alguns estados do hidrogênio serão discutidas, juntamente com os números quânticos utilizados para caracterizar estados estacionários permitidos. Também discutiremos o significado físico dos números quânticos.

Vamos resumir os passos que damos ao desenvolver um modelo estrutural quântico para o átomo de hidrogênio. Aplicamos o modelo de partícula quântica sob condições de contorno ao resolver a equação de Schrödinger e então aplicamos as condições de contorno para a solução para determinar as funções de onda e as energias permitidas do átomo. Para o exemplo da partícula em uma caixa unidimensional do Capítulo 28, descobrimos que a imposição das condições de contorno gerava um único número quântico. Para o sistema tridimensional do átomo de hidrogênio, cada dimensão introduz um número quântico, e assim o modelo gerará três números quânticos. Também descobrimos a necessidade de um quarto número quântico, representando o spin, que não pode ser extraído da equação de Schrödinger.

Para obter a equação de Schrödinger, primeiro precisamos especificar a função energia potencial para o sistema. Para o átomo de hidrogênio, esta função é

$$U(r) = -k_e \frac{e^2}{r} \quad [29.1]$$

onde k_e é a constante de Coulomb e r é a distância radial entre o próton (situado em $r = 0$) e o elétron.

O procedimento formal para resolver o problema do átomo de hidrogênio é substituir $U(r)$ na equação de Schrödinger e encontrar soluções apropriadas para a equação. Fizemos isso para a partícula em uma caixa na Seção 28.12. Contudo, o problema atual é mais complicado, pois é tridimensional e também porque U não é constante. Além disso, U depende da coordenada radial r em vez de depender de uma coordenada cartesiana x , y ou z , o que requer a utilização de coordenadas esféricas. Não tentaremos obter essas soluções, pois são bem complicadas. Em vez disso, descreveremos simplesmente suas propriedades e algumas de suas implicações com relação à estrutura atômica.

Quando são aplicadas as condições de contorno às soluções da equação de Schrödinger, descobrimos que as energias dos estados permitidos para o átomo de hidrogênio são dadas por



[29.2]

Este resultado concorda exatamente com o modelo de Bohr e com as raías espectrais observadas – um triunfo tanto para o enfoque de Bohr quanto para o enfoque quântico! Observe que as energias permitidas em nosso modelo dependem apenas do número quântico n , que é chamado de **número quântico principal**.

A imposição das condições de contorno também leva a dois números quânticos novos que não aparecem no modelo de Bohr. O número quântico ℓ é chamado de **número quântico orbital**, e m_ℓ é chamado de **número quântico magnético orbital**. Embora n esteja relacionado com a energia do átomo, ℓ e m_ℓ estão relacio-

PREVENÇÃO DE ARMADILHA 29.1

A energia depende somente de n apenas para o hidrogênio



A afirmação após a Equação 29.2 de que a energia depende somente do número quântico n é válida apenas para o átomo de hidrogênio. Para átomos mais complicados, usaremos os mesmos números quânticos que desenvolvemos aqui para o hidrogênio. Os níveis de energia para esses átomos dependerão principalmente de n , mas também dependerão, em grau menor, de outros números quânticos, como discutiremos mais adiante.

- *Energias permitidas para o átomo de hidrogênio*

TABELA 29.1 Regras para os Números Quânticos para o Átomo de Hidrogênio

Número Quântico	Nome	Valores Permitidos	Unidade de Valores Permitidos
n	Número Quântico Principal	$1, 2, 3, \dots$	Quântico Principal
ℓ	Número Quântico do Momento Angular	$0, 1, 2, \dots, n-1$	Quântico Principal
m_ℓ	Número Quântico do Momento Angular	$- \ell, -(\ell-1), \dots, 0, \dots, (\ell-1), \ell$	Quântico Principal
m_s	Número Quântico do Spin	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	Quântico Principal

nados com o momento angular do átomo descrito em uma seção subsequente. Encontramos, a partir da solução da equação de Schrödinger, os seguintes valores permitidos para esses números quânticos:

- n é um inteiro que pode variar de 1 até ∞

Para um valor particular de n ,

- ℓ é um inteiro que pode variar de 0 até $n-1$

Para um valor particular de ℓ ,

- m_ℓ é um inteiro que pode variar de $-\ell$ até ℓ

A Tabela 29.1 resume as regras para determinar os valores permitidos de ℓ e m_ℓ para um dado valor de n .

Por motivos históricos, diz-se que todos os estados com o mesmo número quântico principal formam uma **camada**. As camadas são identificadas pelas letras K, L, M, . . . , que designam os estados para os quais $n = 1, 2, 3, \dots$. Da mesma forma, diz-se que todos os estados com valores dados de n e ℓ formam uma **subcamada**. Com base nas práticas iniciais da espectroscopia, as letras *s, p, d, f, g, h, . . .* são usadas para designar as subcamadas para as quais $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$.^{*} Por exemplo, a subcamada identificada por *3p* tem os números quânticos $n = 3$ e $\ell = 1$; a subcamada *2s* tem os números quânticos $n = 2$ e $\ell = 0$. Essas notações estão resumidas na Tabela 29.2.

Estados com números quânticos que violam as regras dadas na Tabela 29.1 não podem existir – eles não satisfazem às condições de contorno para a função de onda do sistema. Por exemplo, um estado *2d*, que teria $n = 2$ e $\ell = 2$, não pode existir – o maior valor permitido para ℓ é $n-1$, ou 1 neste caso. Assim, para $n = 2$, os estados *2s* e *2p* são permitidos, mas os estados *2d, 2f, . . .* não são permitidos. Para $n = 3$, as subcamadas permitidas são *3s, 3p* e *3d*.

TABELA 29.2 Nomenclatura das Subcamadas e dos Estados Atômicos

Número Quântico Principal	Número Quântico do Momento Angular	Letra	Subcamada	Estados Atômicos
1	0	K	1s	1s
2	0	L	2s	2s
2	1	L	2p	2p _x , 2p _y , 2p _z
3	0	M	3s	3s
3	1	M	3p	3p _x , 3p _y , 3p _z
3	2	M	3d	3d _{xy} , 3d _{xz} , 3d _{yz} , 3d _{z^2} , 3d _{x^2-y^2}

Exercício 29.1

Existem quantos estados orbitais possíveis para (a) o nível $n = 3$ do hidrogênio? (b) o nível $n = 4$?

Exercício 29.2

Quando o número quântico principal é $n = 5$, são possíveis quantos valores de (a) ℓ e (b) m_ℓ ?

* Essas letras aparentemente estranhas vêm das descrições das linhas espectrais no início da história da espectroscopia: *s-sharp* (nítida); *p-principal* (principal); *d-diffuse* (difusa); *f-fine* (fina). Após *s, p, d* e *f*, as letras subsequentes seguem a ordem alfabética a partir de *f*.

Enigma Rápido 29.3

No átomo de hidrogênio, o número quântico n pode crescer sem limites. Devido a isso, também crescem sem limites as frequências das raia espectrais possíveis para o hidrogênio?

Exemplo 29.1 O Nível $n = 2$ do Hidrogênio

Para um átomo de hidrogênio, determine o número de estados orbitais correspondendo ao número quântico principal $n = 2$ e calcule as energias desses estados.

Solução Quando $n = 2$, ℓ pode ser 0 ou 1. Para $\ell = 0$, m_ℓ só pode ser 0; para $\ell = 1$, m_ℓ pode ser -1 , 0 ou 1. Portanto, temos um estado orbital designado como o estado $2s$ associado com os números quânticos $n = 2$, $\ell = 0$ e $m_\ell = 0$, e três estados orbitais designados como estados $2p$ para os quais os números quânticos são $n = 2$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1$;

$n = 2$, $\ell = 1$, $m_\ell = 0$; e $n = 2$, $\ell = 1$, $m_\ell = 1$, dando um total de quatro estados orbitais.

Como todos esses estados têm o mesmo número quântico principal, eles também têm a mesma energia, que pode ser calculada com a Equação 29.2, com $n = 2$:

$$E_2 = -\frac{13,606 \text{ eV}}{2^2} = -3,4015 \text{ eV}$$

PREVENÇÃO DE ARMADILHA 29.2**O elétron não está girando**

Tenha em mente a Prevenção de Armadilha 22.3 – o elétron *não* está girando fisicamente. Embora a analogia entre o spin da Terra e o spin do elétron seja útil conceitualmente, não deve ser considerada literalmente. O spin da Terra é uma rotação física. O spin do elétron é um efeito puramente quântico que fornece ao elétron um momento angular como se ele estivesse girando fisicamente.

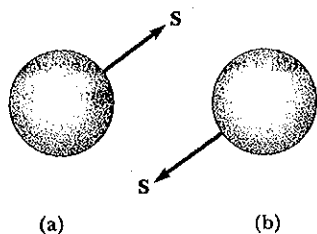


Figura 29.4

O spin de um elétron pode ser descrito como (a) spin para cima ou (b) spin para baixo.

29.3 • O NÚMERO QUÂNTICO MAGNÉTICO DO SPIN

O Exemplo 29.1 foi apresentado para dar a você prática na manipulação de números quânticos, mas, como veremos nesta seção, existem *oito* estados eletrônicos para $n = 2$, em vez dos quatro estados que encontramos. Os estados adicionais podem ser explicados atribuindo-se um quarto número quântico para cada estado, o **número quântico magnético do spin m_s** .

Surgiu a evidência da necessidade desse novo número quântico devido a uma característica não usual nos espectros de certos gases, como o vapor de sódio. Um exame mais detalhado de uma das raia proeminentes do sódio mostra que ela é, de fato, constituída por duas raia muito próximas, o que é denominado um *dubleto*. O comprimento de onda dessas raia ocorre na região amarela do espectro em 589,0 nm e 589,6 nm. Em 1925, quando esse dubleto foi detectado pela primeira vez, os modelos atômicos não podiam explicá-lo. Para resolver o dilema, Samuel Goudsmidt e George Uhlenbeck, seguindo uma sugestão do físico austríaco Wolfgang Pauli, propuseram um novo número quântico, chamado de número quântico do spin.

Para descrever o número quântico do spin, é conveniente (mas incorreto!) pensar no elétron como girando sobre seu eixo ao orbitar o núcleo em um modelo planetário, assim como a Terra gira sobre seu eixo ao orbitar o Sol. A direção na qual o vetor momento angular do spin pode apontar é quantizada – só pode ter duas direções, como mostrado na Figura 29.4. Se a direção do spin for a direção que está na Figura 29.4a, diz-se que o elétron tem o “spin para cima”. Se a direção do spin for a que está na Figura 29.4b, diz-se que o elétron tem o “spin para baixo”. Na presença de um campo magnético, a energia do sistema composto pelo elétron e pelo campo magnético é ligeiramente diferente para as duas direções de spin, e essa diferença de energia explica o dubleto do sódio. Os números quânticos associados com o spin do elétron são $m_s = \frac{1}{2}$ para o estado spin para cima e $m_s = -\frac{1}{2}$ para o estado spin para baixo. Como veremos no Exemplo 29.2, esse número quântico adicional dobra o número de estados permitidos pelos números quânticos n , ℓ , e m_ℓ .

O elétron não pode ser considerado como girando fisicamente. Apesar dessa dificuldade conceitual, toda evidência experimental apóia o fato de que o elétron tem alguma propriedade intrínseca que é consistente com um momento angular e que pode ser descrita pelo número quântico do spin. Foi mostrado por Arnold Sommerfeld e Paul Dirac que a origem desse quarto número quântico encontra-se nas propriedades relativísticas do elétron, o qual requer quatro números quânticos para descrevê-lo no espaço-tempo quadridimensional.

Exemplo 29.2 Colocando Spin no Hidrogênio

Determine, para um átomo de hidrogênio, os números quânticos associados com os possíveis estados que correspondem ao número quântico principal $n = 2$.

Solução Com os resultados do Exemplo 29.1 e a adição do número quântico do spin, temos as possibilidades dadas na tabela a seguir. Assim, existem oito estados possíveis.

EXERCÍCIO Mostre que são possíveis 18 estados para $n = 3$.

n	ℓ	m_ℓ	m_s	Subcamada	Camada	Número de Estados na Subcamada
2	0	0	$\frac{1}{2}$	2s	L	2
2	0	0	$-\frac{1}{2}$			
2	1	1	$\frac{1}{2}$	2p	L	6
2	1	1	$-\frac{1}{2}$			
2	1	0	$\frac{1}{2}$			
2	1	0	$-\frac{1}{2}$			
2	1	-1	$\frac{1}{2}$			
2	1	-1	$-\frac{1}{2}$			

29.4 • AS FUNÇÕES DE ONDA PARA O HIDROGÊNIO

A energia potencial do átomo de hidrogênio depende apenas da distância radial r entre o núcleo e o elétron. Portanto, esperamos que alguns dos estados permitidos para esse átomo possam ser representados por funções de onda que dependam apenas de r , e isso de fato ocorre. (Outras funções de onda dependem de r e das coordenadas angulares.) A função de onda mais simples para o átomo de hidrogênio descreve o estado 1s e é designada $\psi_{1s}(r)$:

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad [29.3]$$

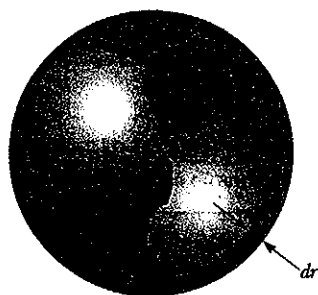
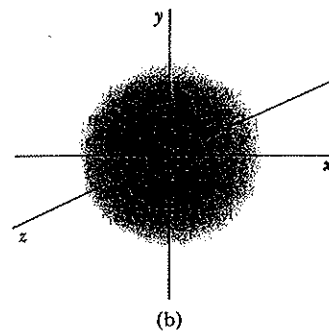
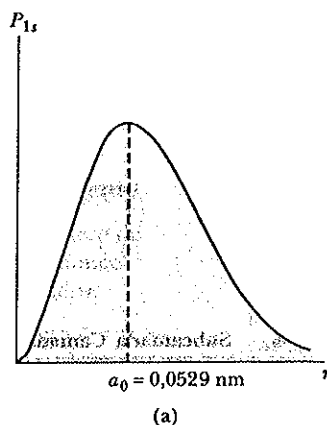
• Função de onda para o hidrogênio em seu estado fundamental

onde a_0 é o raio de Bohr. Esta função de onda satisfaz às condições de contorno mencionadas na Seção 28.11; isto é, ψ_{1s} aproxima-se de zero quando $r \rightarrow \infty$ e permanece finita quando $r \rightarrow 0$. A função na Equação 29.3 está normalizada da forma como foi apresentada. Como ψ_{1s} depende apenas de r , tem simetria esférica. De fato, todos os estados s têm simetria esférica.

Lembre-se de que a probabilidade de encontrar o elétron em qualquer região é igual à integral de $|\psi|^2$ sobre a região, se ψ está normalizada. A densidade de probabilidade para o estado 1s é

$$|\psi_{1s}|^2 = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right) e^{-2r/a_0} \quad [29.4]$$

A probabilidade de encontrar o elétron em um elemento de volume dV é $|\psi|^2 dV$. É conveniente definir a **função densidade de probabilidade radial** $P(r)$ como a probabilidade por unidade de distância radial de encontrar o elétron em uma casca esférica



Uma casca esférica de raio r e espessura dr tem um volume igual a $4\pi r^2 dr$.

Figura 29.5

(a) A probabilidade de encontrar o elétron como uma função da distância até o núcleo para o átomo de hidrogênio no estado (fundamental) $1s$. Observe que a probabilidade tem seu valor máximo quando r é igual ao primeiro raio de Bohr, a_0 (veja o Exemplo 29.3). (b) A distribuição esférica de carga eletrônica do átomo de hidrogênio no estado $1s$.

de raio r e espessura dr . O volume dessa casca é igual à sua área superficial $4\pi r^2$ multiplicada pela espessura dr da casca (Figura 29.5), de tal forma que

$$P(r) dr = |\psi|^2 dV = |\psi|^2 4\pi r^2 dr \quad [29.5]$$

$$P(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2 \quad [29.6]$$

Substituindo a Equação 29.4 na Equação 29.6, obtém-se a função densidade de probabilidade radial para o átomo de hidrogênio em seu estado fundamental:

$$P_{1s}(r) = \left(\frac{4r^2}{a_0^3} \right) e^{-2r/a_0} \quad [29.7]$$

Uma representação gráfica da função $P_{1s}(r)$ em função de r é apresentada na Figura 29.6a. O pico da curva corresponde ao valor mais provável de r para esse estado particular. A simetria esférica da função distribuição é mostrada na Figura 29.6b.

Exemplo 29.3 O Estado Fundamental do Hidrogênio

Calcule o valor mais provável de r para um átomo de hidrogênio no seu estado fundamental.

Solução O valor mais provável de r corresponde ao pico da função $P(r)$ em função de r . É nula a inclinação da curva neste ponto e, assim, podemos calcular o valor mais provável de r fazendo $dP/dr = 0$ e resolvendo a equação em r . Usando a Equação 29.7, encontramos

$$\frac{dP_{1s}(r)}{dr} = \frac{d}{dr} \left[\left(\frac{4r^2}{a_0^3} \right) e^{-2r/a_0} \right] = 0$$

Calculando a derivada e simplificando a expressão, obtemos

$$e^{-2r/a_0} \frac{d}{dr} (r^2) + r^2 \frac{d}{dr} (e^{-2r/a_0}) = 0$$

$$2re^{-2r/a_0} + r^2 \left(-\frac{2}{a_0} \right) e^{-2r/a_0} = 0$$

$$2r \left[1 - \left(\frac{r}{a_0} \right) \right] e^{-2r/a_0} = 0$$

Esta expressão é satisfeita se

$$1 - \left(\frac{r}{a_0}\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad r = a_0$$

Observe que, embora o modelo quântico difira do modelo de Bohr, já que o elétron tem uma probabilidade finita de estar a *qualquer* distância do núcleo, a distância mais provável é a mesma que o raio orbital no modelo de Bohr!

Exemplo 29.4 Probabilidades para o Elétron no Hidrogênio

Calcule a probabilidade de que o elétron no estado fundamental do hidrogênio esteja além do raio de Bohr.

Solução A probabilidade é encontrada integrando-se a densidade de probabilidade radial $P_{1s}(r)$ para esse estado desde o raio de Bohr a_0 até ∞ . Usando a Equação 29.7, temos

$$P = \int_{a_0}^{\infty} P_{1s}(r) dr = \frac{4}{a_0^3} \int_{a_0}^{\infty} r^2 e^{-2r/a_0} dr$$

Podemos colocar a integral em forma adimensional mudando as variáveis de r para $z = 2r/a_0$. Observando que $z = 2$ quando $r = a_0$ e que $dr = (a_0/2) dz$, encontramos

$$P = \frac{1}{2} \int_2^{\infty} z^2 e^{-z} dz = -\frac{1}{2} (z^2 + 2z + 2) e^{-z} \Big|_2^{\infty}$$

$$P = 5e^{-2} = 0,677 \quad \text{ou} \quad 67,7\%$$

Exemplo 29.5 O Sistema Solar Quantizado

Considere a equação de Schrödinger para a Terra e o Sol como sendo um sistema constituído de duas partículas interagindo por meio da força gravitacional. Qual é o número quântico do sistema com a Terra em sua órbita atual?

Raciocínio A função energia potencial para o sistema é

$$U(r) = -G \frac{m_T m_S}{r}$$

onde m_T é a massa da Terra e m_S é a massa do Sol. Comparando esta equação com a Equação 29.1 para o átomo de hidrogênio, $U(r) = -k_e e^2/r$, vemos que ela tem a mesma forma matemática e que a constante $Gm_T m_S$ faz o papel de $k_e e^2$. Assim, a solução para a equação de Schrödinger para o sistema Terra-Sol será a mesma que a solução para o átomo de hidrogênio com a mudança apropriada nas constantes.

Solução Se fizermos a substituição para as constantes na Equação 29.2, encontraremos as energias permitidas para os estados quantizados do sistema Terra-Sol:

$$E_n = -\left(\frac{Gm_T m_S}{2a_0}\right) \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

A partir da Equação 11.21 (vol. I), podemos encontrar o raio de Bohr para o sistema Terra-Sol:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_T (Gm_T m_S)} = \frac{\hbar^2}{Gm_T^2 m_S}$$

$$= \frac{1,055 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{(6,67 \times 10^{-11} \text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{kg}^2) (5,98 \times 10^{24} \text{ kg})^2 (1,99 \times 10^{30} \text{ kg})}$$

$$= 2,22 \times 10^{-104} \text{ m}$$

Assim, calculando as energias permitidas para o sistema, temos

$$E_n = -\left(\frac{Gm_T m_S}{2a_0}\right) \frac{1}{n^2}$$

$$= - \frac{(6,67 \times 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{kg}^2)(5,98 \times 10^{24} \text{ kg})(1,99 \times 10^{30} \text{ kg})}{2(2,22 \times 10^{10} \text{ m})}$$

$$= - \frac{1,79 \times 10^{148} \text{ J}}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Calculamos agora a energia do sistema Terra-Sol a partir da Equação 11.8, supondo uma órbita circular:

$$E = - \frac{Gm_T m_S}{2r} = - \frac{(6,67 \times 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{kg}^2)(5,98 \times 10^{24} \text{ kg})(1,99 \times 10^{30} \text{ kg})}{2(1,50 \times 10^{11} \text{ m})}$$

$$= -2,65 \times 10^{33} \text{ J}$$

Finalmente, encontramos os números quânticos associados com este estado:

$$E_n = - \frac{1,79 \times 10^{148} \text{ J}}{n^2}$$

$$n = \sqrt{\frac{-1,79 \times 10^{148} \text{ J}}{E}} = \sqrt{\frac{-1,79 \times 10^{148} \text{ J}}{-2,65 \times 10^{33} \text{ J}}} = 2,61 \times 10^{17}$$

Este é um número quântico imenso. De acordo com o princípio da correspondência, a mecânica clássica descreve o movimento da Terra assim como a mecânica quântica o descreve. As energias dos estados quânticos para valores adjacentes de n estão tão próximas que não percebemos o aspecto quantizado da energia. Por exemplo, caso a Terra se deslocasse para o próximo estado quântico mais elevado, os cálculos mostram que ela estaria mais afastada do Sol por uma distância da ordem de 10^{-80} m . Isso não é detectável, mesmo em uma escala nuclear de 10^{-15} m .

O Exemplo 29.3 mostra que o valor mais provável de r para o estado fundamental do hidrogênio é igual ao raio de Bohr a_0 . Já o valor médio de r para o estado fundamental do hidrogênio é de $\frac{3}{2} a_0$, que é 50% maior do que o valor mais provável de r (veja o Problema 41). O motivo para isso é a grande assimetria na função distribuição radial mostrada na Figura 29.6a. De acordo com a mecânica quântica, o átomo não tem uma fronteira nitidamente definida. A distribuição de probabilidade para o elétron pode ser vista como uma região difusa do espaço, que é chamada usualmente de uma **nuvem de elétrons**. Isso é bem diferente do modelo de Bohr, que coloca o elétron a uma distância fixa do núcleo.

Para um átomo em um estado quântico, que é uma solução da equação de Schrödinger, a estrutura de nuvem de elétrons permanece a mesma, na média, ao longo do tempo. Assim, *o átomo não irradia quando está em um estado quântico particular*. Isso remove o problema que afetava o modelo de Rutherford, no qual o átomo irradia continuamente até que o elétron descreva uma espiral para dentro do núcleo. Como não ocorre mudança na estrutura de carga na nuvem de elétrons, o átomo não irradia. Radiação ocorre apenas quando é feita uma transição, de tal forma que a estrutura da nuvem de elétrons se modifique no tempo.

A próxima função de onda mais simples para o átomo de hidrogênio é a que corresponde ao estado $2s$ ($n = 2, \ell = 0$). A função de onda normalizada para esse estado é

$$\psi_{2s}(r) = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left[2 - \frac{r}{a_0} \right] e^{-r/2a_0} \quad [29.8]$$

A função ψ_{2s} depende apenas de r e apresenta simetria esférica, assim como ocorreu com ψ_{1s} . A energia correspondendo a esse estado é $E_2 = -(13,6 \text{ eV}/4) = -3,4 \text{ eV}$. Esse nível de energia representa o primeiro estado excitado do hidrogênio.

- Função de onda para o hidrogênio no estado $2s$

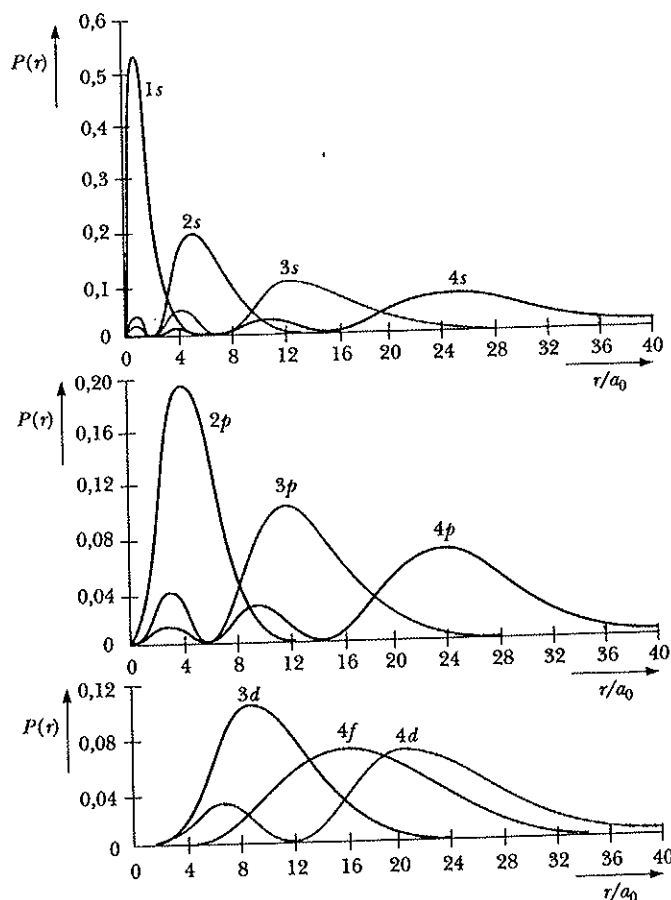


Figura 29.7

A função densidade de probabilidade radial em função de r/a_0 para vários estados do átomo de hidrogênio. (Obtido de E. U. Condon e G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge, Cambridge University Press, 1953; utilizado com permissão)

Gráficos da função densidade de probabilidade radial para esse estado e para vários outros estados do hidrogênio são mostrados na Figura 29.7. O gráfico para o estado $2s$ tem dois picos. Neste caso, o valor mais provável corresponde ao valor de r com o maior valor de $P(\approx 5a_0)$. Um elétron no átomo no estado $2s$ estaria muito mais afastado do núcleo (na média) do que um elétron no átomo no estado $1s$. O valor médio de r é ainda maior para os estados $3d$, $3p$ e $4d$.

29.5 • INTERPRETAÇÃO FÍSICA DOS NÚMEROS QUÂNTICOS

Como discutido na Seção 29.2, a energia de um estado particular em nosso modelo depende do número quântico principal. Veremos agora a contribuição dos outros três números quânticos para a natureza física do nosso modelo estrutural quântico do átomo.

O Número Quântico Orbital

Se uma partícula desloca-se em um círculo de raio r , o módulo do seu momento angular em relação ao centro do círculo é $L = mvr$. A direção de L é perpendicular ao plano do círculo, e o sentido de L é dado pela regra da mão direita.* De acordo com a física clássica, L pode ter qualquer valor. Contudo, o modelo de Bohr para o hidrogênio postula que o momento angular está restrito a múltiplos inteiros de \hbar ; isto é, $mvr = n\hbar$. Esse modelo precisa ser modificado, pois prevê (incorretamente) que o estado fundamental do hidrogênio ($n = 1$) tem uma unidade de momento angular. Nosso modelo quântico mostra que o menor valor do número quântico orbital, que está relacionado com o momento orbital, é $\ell = 0$, que corresponde a um momento angular nulo.

De acordo com o modelo quântico, um átomo em um estado cujo número quântico principal é n pode ter os seguintes valores *discretos* para o módulo do vetor momento angular:†

- Valores permitidos para L

$$|L| = L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar, \quad \ell = 0, 1, 2, \dots, n-1, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad [29.9]$$

O fato de L poder ser nulo neste modelo indica as dificuldades inerentes a qualquer tentativa de descrever os resultados baseados na mecânica quântica em termos de um modelo do tipo puramente corpuscular. Não podemos pensar em termos de elétrons percorrendo órbitas bem definidas de forma circular ou de qualquer outra forma. É mais consistente com as noções probabilísticas da física quântica imaginar o elétron espalhado no espaço em uma nuvem de elétrons, com a maior “densidade” da nuvem acontecendo onde a probabilidade é maior. Na interpretação da mecânica quântica, a nuvem de elétrons para o estado $L = 0$ tem simetria esférica e não apresenta nenhum eixo fundamental de rotação.

Exemplo 29.6 Calculando L para um Estado p

Calcule o momento angular orbital para um estado p do hidrogênio.

Solução Como sabemos que $\hbar = 1,055 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, podemos usar a Equação 29.9 para calcular L . Com $\ell = 1$ para um estado p , temos

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar = \boxed{1,49 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}$$

Este valor é extremamente pequeno em comparação ao momento angular orbital de um sistema macroscópico, tal como a Terra orbitando ao redor do Sol, que é de cerca de $2,7 \times 10^{40} \text{ J}\cdot\text{s}$. O número quântico que descreve L para sistemas macroscópicos, tais como a Terra e o Sol, é tão grande que a separação entre estados adjacentes não pode ser medida. Não vemos momento angular quantizado para sistemas macroscópicos. Novamente, o princípio da correspondência é mantido.

O Número Quântico Magnético Orbital

Vimos, na discussão precedente, que o módulo do momento angular orbital é quantizado. Como o momento angular é um vetor, sua direção também precisa ser especificada. Um elétron em órbita pode ser considerado como uma espira de corrente efetiva com um momento magnético correspondente. Esse momento magnético colocado em um campo magnético B interagirá com o campo.

* Veja as Seções 10.8 e 10.9 (vol. I) para uma revisão desse material sobre momento angular.

† A Equação 29.9 é uma consequência direta da solução matemática da equação de Schrödinger e da aplicação das condições de contorno angulares. Contudo, esse desenvolvimento está além do alcance deste livro e não será apresentado.

Suponha que um campo magnético fraco é aplicado ao átomo e que definimos a direção do campo como sendo o eixo z . De acordo com a mecânica quântica, encontramos um resultado surpreendente – a *direção* do vetor momento angular em relação ao eixo z é quantizada! Uma vez que o eixo z está especificado, o vetor momento angular só pode apontar em certas direções em relação a esse eixo. Chama-se freqüentemente de **quantização espacial** o fato de que a direção de \mathbf{L} é quantizada, pois estamos quantizando uma *direção* em vez de quantizar um *módulo*.

Descreve-se a quantização da direção de \mathbf{L} fornecendo-se as componentes z permitidas do vetor. O número quântico magnético orbital m_ℓ especifica os valores permitidos de L_z de acordo com a expressão

$$L_z = m_\ell \hbar \quad [29.10]$$

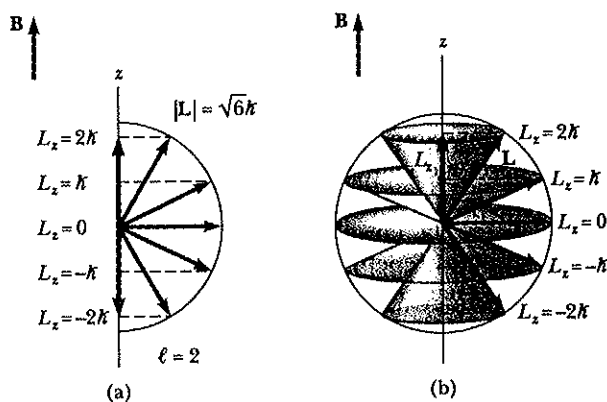
• Valores permitidos de L_z

Vamos examinar as possíveis orientações de \mathbf{L} para um dado valor de ℓ . Lembre-se de que m_ℓ pode ter valores entre $-\ell$ e ℓ . Se $\ell = 0$, então $L = 0$ e não existe um vetor para o qual considerar uma direção. Se $\ell = 1$, então os possíveis valores de m_ℓ são $-1, 0, \text{ e } 1$, de tal forma que L_z pode valer $-\hbar, 0, \text{ ou } \hbar$. Se $\ell = 2$, m_ℓ pode ser $-2, -1, 0, 1, \text{ ou } 2$, correspondendo a valores de L_z de $-2\hbar, -\hbar, 0, \hbar, \text{ ou } 2\hbar$, e assim por diante.

Uma representação pictórica especializada útil para a compreensão da quantização espacial é chamada usualmente de **modelo vetorial**. Um modelo vetorial para $\ell = 2$ é mostrado na Figura 29.8a. Observe que \mathbf{L} **nunca se alinha paralelamente ou antiparalelamente ao eixo z** , pois L_z tem de ser menor do que o módulo do momento angular L . O vetor \mathbf{L} pode ser *perpendicular* ao eixo z , que é o caso se $m_\ell = 0$. De um ponto de vista tridimensional, \mathbf{L} está sobre a superfície de um cone que faz um ângulo θ com o eixo z , como mostrado na Figura 29.8b. A partir da figura, vemos que θ também é quantizado e que seus valores são especificados por uma relação baseada em um modelo geométrico de triângulo com o vetor \mathbf{L} como a hipotenusa e a componente z como um cateto:

$$\cos \theta = \frac{L_z}{|\mathbf{L}|} = \frac{m_\ell}{\sqrt{\ell(\ell+1)}} \quad [29.11]$$

Observe que m_ℓ nunca é maior do que ℓ e, portanto, θ nunca pode se anular, o que é consistente com nossa restrição de que \mathbf{L} não é paralelo ao eixo z .



(a) As projeções permitidas do momento angular orbital \mathbf{L} para o caso $\ell = 2$. (b) O vetor momento angular orbital \mathbf{L} está sobre a superfície de um cone e gira ao redor do eixo z quando é aplicado um campo magnético \mathbf{B} nesta direção.

Devido ao princípio da incerteza, L não aponta em uma direção específica, em vez disso, está em algum lugar sobre um cone no espaço. Se L tivesse uma direção definida, todas as três componentes L_x , L_y e L_z estariam especificadas exatamente. Vamos admitir, por ora, que isso ocorre e vamos supor que o elétron se desloca no plano xy , de tal forma que a incerteza $\Delta z = 0$. Como o elétron se desloca no plano xy , $p_z = 0$. Isso significa que p_z é conhecido precisamente, de tal forma que $\Delta p_z = 0$. O produto dessas duas incertezas é $\Delta z \Delta p_z = 0$, o que é uma violação do princípio da incerteza, que requer $\Delta z \Delta p_z \geq \hbar/2$. Na realidade, apenas o módulo de L e uma componente (que é escolhida tradicionalmente como sendo L_z) podem ter valores definidos simultaneamente. Em outras palavras, a mecânica quântica nos permite especificar L e L_z , mas não L_x e L_y . Como a direção de L está mudando continuamente enquanto ele gira ao redor do eixo z , os valores médios de L_x e L_y são nulos e L_z mantém um valor fixo $m_\ell \hbar$.

Exercício Rápido 29.4

Trace um modelo vetorial (mostrado na Figura 29.8 para $\ell = 2$) para $\ell = 1$.

Exemplo 29.7 Quantização Espacial para o Hidrogênio

Para o átomo de hidrogênio no estado $\ell = 3$, calcule o módulo de L e os valores permitidos de L_z e θ .

Solução Usamos a Equação 29.9 com $\ell = 3$:

$$L = \sqrt{\ell(\ell + 1)} \hbar = \sqrt{3(3 + 1)} \hbar = 2\sqrt{3} \hbar$$

Os valores permitidos de L_z são $L_z = m_\ell \hbar$ com $m_\ell = -3, -2, -1, 0, 1, 2, \text{ e } 3$:

$$L_z = -3\hbar, -2\hbar, -\hbar, 0, \hbar, 2\hbar, 3\hbar$$

Finalmente, usamos a Equação 29.11 para calcular os valores permitidos de θ . Como $L = 2\sqrt{3} \hbar$, temos

$$\cos \theta = \frac{m_\ell}{2\sqrt{3}}$$

A substituição dos valores permitidos de m_ℓ fornece

$$\cos \theta = \pm 0,866, \pm 0,577, \pm 0,289, 0$$

$$\theta = 30,0^\circ, 54,7^\circ, 71,6^\circ, 90,0^\circ, 107,1^\circ, 125,3^\circ, 150^\circ$$

O Spin do Elétron



Wolfgang Pauli e Niels Bohr observam um pião girando. (Cortesia da AIP Niels Bohr Library, Margarethe Bohr Collection)

Os três números quânticos que discutimos até agora são gerados pela solução da equação de Schrödinger e podemos dar uma interpretação física a cada um dos números quânticos. Vamos considerar agora o spin do elétron, que *não* vem da equação de Schrödinger.

O spin do elétron é um segundo tipo de momento angular no átomo. O spin, que também chamamos de momento angular intrínseco, tem um momento magnético associado com ele. Lembre-se de que um momento magnético colocado em um campo magnético resulta em um torque sobre o momento magnético (Equação 22.16). Se fôssemos repetir o desenvolvimento da Seção 22.6 (vol. III) para um campo magnético não uniforme, descobriríamos que tal campo também exerceria uma *força* resultante sobre um momento magnético em adição ao torque. A direção e o módulo desta força dependem da direção de um momento magnético dado em relação ao gradiente do campo magnético.

Em 1921, Otto Stern e Walther Gerlach realizaram uma experiência (Figura 29.9) que detectou os efeitos da força sobre um momento magnético em um campo magnético não uniforme, e demonstrou que o momento angular de um átomo é quantizado. Nesta experiência, um feixe de átomos de prata, neutros, foi enviado através de um campo magnético não uniforme. Nesta situação, os átomos sofrem

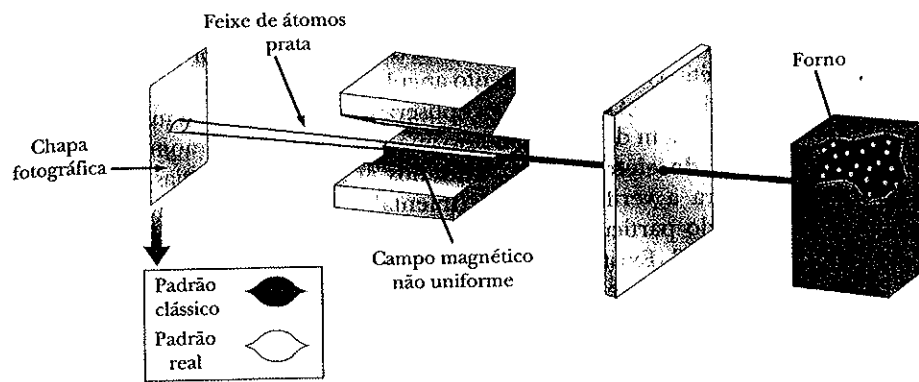


Figura 29.9

O aparelho utilizado por Stern e Gerlach para verificar a quantização espacial. Um feixe de átomos de prata, neutros, é dividido em dois componentes por um campo magnético não uniforme, como mostrado pelo padrão real no detalhe.

uma força (na direção vertical na Figura 29.9) devida aos seus momentos magnéticos neste campo. Classicamente, esperaríamos que o feixe se espalhasse em uma distribuição contínua sobre a chapa fotográfica na Figura 29.9, pois são permitidas todas as direções possíveis dos momentos magnéticos atômicos. Contudo, Stern e Gerlach descobriram que o feixe se divide em duas componentes *discretas*. A experiência foi repetida utilizando outros átomos e em cada caso o feixe dividiu-se em duas ou mais componentes discretas.

Esses resultados são claramente inconsistentes com a previsão do modelo clássico. Contudo, de acordo com o modelo quântico, a direção do momento angular total do átomo – e, portanto, a direção de seu momento magnético – é quantizada. Assim, o feixe desviado tem um número inteiro de componentes discretas e o número de componentes determina o número de valores possíveis de μ_z . Como a experiência de Stern-Gerlach mostrou feixes discretos, a quantização espacial foi verificada ao menos qualitativamente.

Vamos supor por ora que μ_z é devido ao momento angular orbital.* Como μ_z é proporcional a m_ℓ , o número de valores possíveis de μ_z é $2\ell + 1$. Além disso, como ℓ é um inteiro, o número de valores de μ_z é sempre ímpar. Essa previsão não era consistente com as observações de Stern e Gerlach, que notaram duas componentes no feixe desviado de átomos de prata. Assim, embora a experiência de Stern-Gerlach tenha demonstrado a quantização espacial, o número de componentes não era consistente com o modelo quântico desenvolvido naquela época.

Em 1927, T. E. Phipps e J. B. Taylor repetiram a experiência de Stern-Gerlach utilizando um feixe de átomos de hidrogênio. Essa experiência é importante porque lida com um átomo com um único elétron em seu estado fundamental, para o qual o modelo quântico faz previsões confiáveis. Na temperatura ambiente, quase todos os átomos de hidrogênio estão no estado fundamental. Lembre-se de que $\ell = 0$ para o hidrogênio no estado fundamental, e assim $m_\ell = 0$. Portanto, a partir do enfoque do momento angular orbital, não esperaríamos que o feixe sofresse deflexão alguma no campo, pois μ_z seria nulo. Contudo, o feixe na experiência de Phipps-Taylor foi nova-

* A experiência de Stern-Gerlach foi realizada em 1921, antes que o spin tivesse sido proposto, de forma que o momento angular orbital era o único tipo de momento angular no modelo quântico da época.

mente dividido em duas componentes. Com base nesse resultado, pode-se concluir apenas uma coisa: há alguma contribuição para o momento angular do átomo e para seu momento magnético além do momento angular orbital.

Em 1925, Goudsmit e Uhlenbeck propuseram que o elétron tem um momento angular intrínseco além de seu momento angular orbital. Esse momento angular intrínseco é o **spin do elétron**, que discutimos anteriormente, mas para o qual reconhecemos agora a verificação experimental. O momento angular total do átomo em um estado particular contém tanto a contribuição orbital L quanto a contribuição do spin S . Existe um número quântico s para o spin que é análogo a ℓ para o momento angular orbital. Contudo, o valor de s para o elétron é *sempre* $s = \frac{1}{2}$, diferente de ℓ , que varia para estados diferentes do átomo. Entretanto, da mesma forma que L , o vetor momento angular do spin S tem de obedecer às regras do modelo quântico.

Em analogia com a Equação 29.9, o módulo do momento angular do spin S para o elétron é dado por

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \quad [29.12]$$

- *Momento angular do spin de um elétron*

Esse é o único valor permitido para o módulo do vetor momento angular do spin para um elétron, de modo que, usualmente, não incluímos s na lista dos números quânticos descrevendo os estados de um átomo. Da mesma forma que o momento angular orbital, o momento angular do spin é quantizado no espaço, como descrito na Figura 29.10. Ele pode ter duas orientações, especificadas pelo número quântico magnético do spin m_s , onde m_s tem dois valores possíveis, $\pm \frac{1}{2}$. Em analogia com a Equação 29.10, a componente z do momento angular do spin é dada por

$$S_z = m_s\hbar = \pm \frac{1}{2}\hbar \quad [29.13]$$

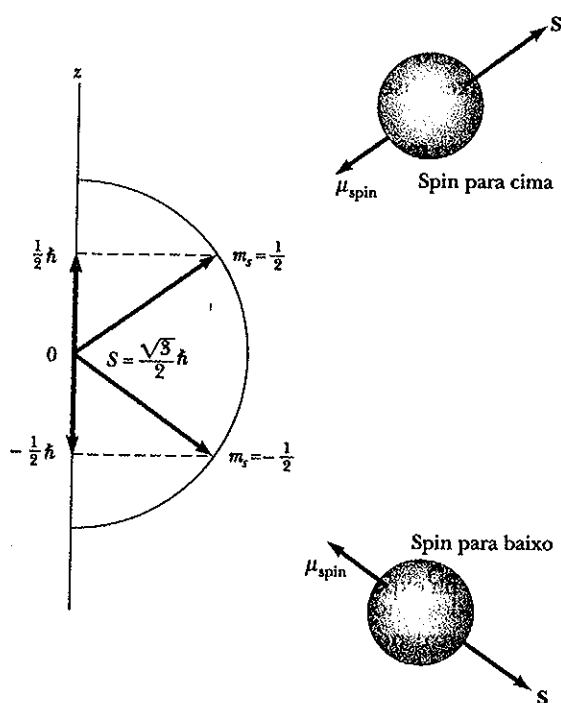


Figura 29.10

O momento angular do spin S também exibe quantização espacial. Esta figura mostra as duas orientações permitidas do vetor momento angular do spin S e o vetor momento magnético do spin μ_{spin} para uma partícula com spin $\frac{1}{2}$, tal como o elétron.

Os dois valores $\pm \hbar/2$ para S_z correspondem às duas orientações possíveis para \mathbf{S} mostradas na Figura 29.10. Como m_s tem mais de um valor, esse número quântico está listado como o quarto número quântico descrevendo um estado particular do átomo.

O momento magnético do spin μ_s do elétron está relacionado com seu momento angular do spin \mathbf{S} pela expressão

$$\mu_s = -\frac{e}{m_e} \mathbf{S} \quad [29.14]$$

Como $S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$, a componente z do momento magnético do spin pode ter os valores

$$\mu_{sz} = \pm \frac{e\hbar}{2m_e} \quad [29.15]$$

A grandeza $e\hbar/2m_e$ é chamada de **magnéton de Bohr** μ_B e tem o valor numérico $9,274 \times 10^{-24} \text{ J/T}$.

Hoje em dia os físicos explicam o resultado da experiência de Stern-Gerlach da seguinte maneira: os momentos observados tanto para a prata quanto para o hidrogênio são devidos apenas ao momento angular do spin e não ao momento angular orbital. (O átomo de hidrogênio no estado fundamental tem $\ell = 0$; para a prata, utilizada na experiência de Stern-Gerlach, o momento angular orbital resultante é $|\mathbf{L}| = 0$.) Um átomo monoelétrônico tal como o hidrogênio tem o seu spin do elétron quantizado no campo magnético de tal maneira que sua componente z do momento angular do spin vale $\frac{1}{2}\hbar$ ou $-\frac{1}{2}\hbar$, correspondendo a $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Elétrons com spin $+\frac{1}{2}$ são desviados em uma direção pelo campo magnético não uniforme, e aqueles com spin $-\frac{1}{2}$ são desviados na direção oposta.

A experiência de Stern-Gerlach forneceu dois resultados importantes. Em primeiro lugar, verificou o conceito de quantização espacial. Em segundo lugar, mostrou que existe o momento angular do spin, embora essa propriedade só tenha sido reconhecida muito depois de a experiência ser realizada.



PENSANDO A FÍSICA 29.1

A experiência de Stern-Gerlach diferencia entre momento angular orbital e momento angular do spin?

Raciocínio Uma força magnética sobre o momento magnético surge tanto do momento angular orbital quanto do momento angular do spin. Nesse sentido, a experiência não distingue os dois momentos. Contudo, o número de linhas na tela nos diz alguma coisa devido ao fato de que os momentos angulares orbitais são descritos por um número quântico inteiro, enquanto o momento angular do spin depende de um número quântico semi-inteiro. Se ocorrer um número ímpar de linhas na tela, surgem três possibilidades: o átomo tem apenas momento angular orbital, um número par de elétrons com momento angular de spin, ou uma combinação de momento angular orbital e um número par de elétrons com momento angular do spin. Se ocorrer um número par de linhas na tela, então existe ao menos um momento angular do spin desemparelhado, possivelmente em combinação com um momento angular orbital. Os únicos números de linhas para os quais podemos especificar o tipo de momento angular é uma linha (sem orbital, sem spin) e duas linhas (spin). Uma vez que tenhamos visto mais de duas linhas, surgem múltiplas possibilidades. Por exemplo, três linhas poderiam resultar dos spins de dois elétrons ou de um elétron com número quântico de momento angular orbital $\ell = 1$.

PREVENÇÃO DE ARMADILHA 29.3

Números quânticos descrevem um sistema



O uso comum é associar os números quânticos a um elétron. Contudo, lembre-se de que esses números quânticos surgem da equação de Schrödinger, que envolve uma função energia potencial para o sistema constituído pelo elétron e pelo núcleo. Assim, é mais apropriado associar os números quânticos ao átomo, mas é mais popular associá-los ao elétron. Vamos seguir essa última utilização por ser tão comum, mas tenha em mente a noção do sistema.



Wolfgang Pauli (1900-1958)

Pauli foi um físico teórico austríaco extremamente talentoso que deu contribuições importantes a muitas áreas da física moderna. Pauli ganhou reconhecimento público com a idade de 21 anos com um artigo de revisão magistral sobre relatividade, que ainda é considerado uma das melhores e mais compreensivas introduções ao assunto. Outras contribuições importantes foram a descoberta do princípio da exclusão, a explicação da conexão entre o spin de uma partícula e a estatística, e teorias da eletrodinâmica quântica relativística, a hipótese do neutrino, e a hipótese do spin nuclear.

(Foto obtida por S. A. Goudsmit, AIP Niels Bohr Library)

29.6 • O PRINCÍPIO DA EXCLUSÃO E A TABELA PERIÓDICA

O modelo quântico gerado a partir da equação de Schrödinger é baseado no átomo de hidrogênio – um sistema de um elétron e um próton. Logo que consideramos o próximo átomo, o hélio, introduzimos complicações. Os dois elétrons no hélio interagem com o núcleo, de tal forma que podemos definir uma função energia potencial para essas interações. Mas eles também interagem entre si. A linha de ação da interação elétron-núcleo ocorre ao longo de uma linha entre o elétron e o núcleo. A linha de ação da interação elétron-elétron ocorre ao longo da linha entre os dois elétrons, que está mudando constantemente enquanto os elétrons se deslocam. Isso torna a equação de Schrödinger extremamente difícil de resolver. Quando consideramos átomos com cada vez mais elétrons, não há mais esperanças de se encontrar uma solução algébrica da equação de Schrödinger.

Contudo, descobrimos que, apesar de nossa incapacidade de resolver a equação de Schrödinger, podemos usar para os elétrons nos átomos mais pesados os mesmos quatro números quânticos desenvolvidos para o hidrogênio.

Não somos capazes de calcular facilmente os níveis de energia quantizados, mas podemos ganhar informação sobre os níveis a partir de modelos teóricos e de medidas experimentais.

Como um estado quântico em qualquer átomo é especificado por quatro números quânticos, n , ℓ , m_ℓ , e m_s , uma questão óbvia e importante é: “Quantos elétrons em um átomo podem ter um conjunto particular de números quânticos?”. Pauli deu uma resposta em 1925 em um enunciado poderoso conhecido como **princípio da exclusão**:

Dois elétrons quaisquer em um átomo nunca podem estar no mesmo estado quântico; isto é, dois elétrons quaisquer no mesmo átomo não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos.

É interessante que, se esse princípio não fosse válido, todo átomo irradiaria energia por meio de fótons e terminaria com todos os elétrons no estado de menor energia. O comportamento químico dos elementos seria profundamente modificado, pois esse comportamento depende da estrutura eletrônica dos átomos. A natureza, como a conhecemos, não existiria! Na realidade, podemos considerar a estrutura eletrônica de átomos complexos como uma sucessão de níveis preenchidos de energia crescente, onde os elétrons mais externos são os principais responsáveis pelas propriedades químicas do elemento.

Imagine construir um átomo formando inicialmente o núcleo e então preenchendo os estados quânticos disponíveis com elétrons até que o átomo fique neutro. Usaremos a expressão comum aqui de que “os elétrons vão para os estados disponíveis”. Contudo, tenha em mente que os estados são os estados do sistema do átomo. Como uma regra geral, a ordem de preenchimento das subcamadas de um átomo com elétrons é como segue. Uma vez completa uma subcamada, o próximo elétron vai para a subcamada vazia que tem energia mais baixa. Podemos compreender esse princípio reconhecendo que, se o átomo não estivesse no estado de energia mais baixa disponível para ele, o átomo irradiaria energia até que alcançasse esse estado.

Antes de discutirmos as configurações eletrônicas de alguns elementos, é conveniente definir um **orbital** como sendo o estado de um elétron caracterizado pelos números quânticos n , ℓ e m_ℓ . Vemos, a partir do princípio da exclusão, que **no máximo dois elétrons podem estar em qualquer orbital**. Um desses elétrons tem $m_s = +\frac{1}{2}$, e o outro tem $m_s = -\frac{1}{2}$. Como cada orbital está limitado a dois elétrons, o número de elétrons que podem ocupar as camadas também é limitado.

A Tabela 29.3 mostra os estados quânticos permitidos para um átomo até $n = 3$. Cada quadrado na linha inferior da tabela representa um orbital, com as setas

TABELA 29.3

Números Quânticos Permitidos para um Átomo até $n = 5$

n	l	m_l	m_s
1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$
2	0	0	$\pm \frac{1}{2}$
2	1	0, ± 1	$\pm \frac{1}{2}$
3	0	0	$\pm \frac{1}{2}$
3	1	0, ± 1	$\pm \frac{1}{2}$
3	2	0, $\pm 1, \pm 2$	$\pm \frac{1}{2}$
4	0	0	$\pm \frac{1}{2}$
4	1	0, ± 1	$\pm \frac{1}{2}$
4	2	0, $\pm 1, \pm 2$	$\pm \frac{1}{2}$
4	3	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$	$\pm \frac{1}{2}$
5	0	0	$\pm \frac{1}{2}$
5	1	0, ± 1	$\pm \frac{1}{2}$
5	2	0, $\pm 1, \pm 2$	$\pm \frac{1}{2}$
5	3	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$	$\pm \frac{1}{2}$
5	4	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$	$\pm \frac{1}{2}$

↑ representando $m_s = +\frac{1}{2}$ e as setas ↓ representando $m_s = -\frac{1}{2}$. A camada $n = 1$ pode acomodar apenas dois elétrons, pois só é permitido um orbital com $m_l = 0$. A camada $n = 2$ tem duas subcamadas, com $l = 0$ e $l = 1$. A subcamada $l = 0$ é limitada a apenas dois elétrons porque $m_l = 0$. A subcamada $l = 1$ tem três orbitais permitidos, correspondendo a $m_l = 1, 0$, e -1 . Como cada orbital pode acomodar dois elétrons, a subcamada $l = 1$ pode ter seis elétrons (e a camada $n = 2$

PREVENÇÃO DE ARMADILHA 29.4

O princípio da exclusão é mais geral



O princípio da exclusão apresentado aqui é uma forma limitada do princípio da exclusão mais geral, que afirma que dois férmions quaisquer, que são todas as partículas com spin $\frac{1}{2}$, nunca podem estar no mesmo estado quântico. A forma apresentada é satisfatória para nossas discussões da física atômica e discutiremos a forma geral com mais detalhes no Capítulo 31.

Átomo	1s	2s	2p			Configuração eletrônica
Li						$1s^2 2s^1$
Be						$1s^2 2s^2$
B						$1s^2 2s^2 2p^1$
C						$1s^2 2s^2 2p^2$
N						$1s^2 2s^2 2p^3$
O						$1s^2 2s^2 2p^4$
F						$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne						$1s^2 2s^2 2p^6$

FIGURA 29.10

O preenchimento dos estados eletrônicos obedece tanto ao princípio da exclusão de Pauli quanto às regras de Hund.

TABELA 29.4 Configuração Eletrônica dos Elementos

Número Atômico Z	Configuração do Estado Fundamental	Energia de Ionização (eV)	Número Atômico Z	Configuração do Estado Fundamental	Energia de Ionização (eV)
1	1s ¹	1312	27	Co	786
2	1s ²	2372	28	Ni	737
3	1s ² 2s ¹	511	29	Cu	746
4	1s ² 2s ²	900	30	Zn	901
5	1s ² 2s ² 2p ¹	801	31	Ga	810
6	1s ² 2s ² 2p ²	1131	32	Ge	786
7	1s ² 2s ² 2p ³	1402	33	As	947
8	1s ² 2s ² 2p ⁴	1312	34	Se	941
9	1s ² 2s ² 2p ⁵	1402	35	Br	1139
10	1s ² 2s ² 2p ⁶	2381	36	Kr	1351
11	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹	511	37	Rb	419
12	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ²	737	38	Sr	549
13	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ¹	737	39	Y	630
14	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ²	1012	40	Zr	658
15	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ³	1012	41	Nb	688
16	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁴	1012	42	Mo	709
17	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵	1251	43	Tc	726
18	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	2381	44	Ru	740
19	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹	511	45	Rh	746
20	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ²	737	46	Pd	746
21	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹	737	47	Ag	746
22	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ²	1012	48	Cd	746
23	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ³	1012	49	In	746
24	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁴	1012	50	Sn	746
25	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁵	1012	51	Sb	746
26	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁶	1012	52	Te	746

pode ter oito). A camada $n = 3$ tem três subcamadas e nove orbitais e pode acomodar até 18 elétrons. Em geral, cada camada pode acomodar até $2n^2$ elétrons.

Os resultados do princípio da exclusão podem ser ilustrados examinando-se o arranjo eletrônico em alguns dos átomos mais leves.

O **hidrogênio** tem apenas um elétron, o qual, no estado fundamental, pode ser descrito por qualquer um dos dois conjuntos de números quânticos: $1, 0, 0, +\frac{1}{2}$ ou $1, 0, 0, -\frac{1}{2}$. A configuração eletrônica desse átomo é descrita frequentemente como $1s^1$. A notação $1s$ refere-se a um estado para o qual $n = 1$ e $\ell = 0$, e o número sobrescrito indica que um elétron está presente na subcamada s .

O **hélio** neutro tem dois elétrons. No estado fundamental, os números quânticos para esses dois elétrons são $1, 0, 0, +\frac{1}{2}$ e $1, 0, 0, -\frac{1}{2}$. Não são possíveis outras combinações dos números quânticos para esse nível, e dizemos que a camada K está preenchida. A configuração eletrônica do hélio é designada como $1s^2$.

As configurações eletrônicas de alguns elementos sucessivos são dadas na Figura 29.11. O **lítio** neutro tem três elétrons. No estado fundamental, dois desses elétrons estão na subcamada $1s$ e o terceiro está na subcamada $2s$, pois essa subcamada tem energia menor do que a subcamada $2p$. (Além da dependência simples de E com n na Equação 29.2, há uma dependência adicional com ℓ que será tratada na Seção 29.7.) Portanto, a configuração eletrônica para o lítio é $1s^2 2s^1$.

Observe que a configuração eletrônica do **berílio**, com seus quatro elétrons, é $1s^2 2s^2$, e que o **boro** tem uma configuração de $1s^2 2s^2 2p^1$. O elétron $2p$ no boro

TABELA 29.4

Configuração Eletrônica dos Elementos

Número Atômico Z	Símbolo	Configuração de Estado Fundamental	Energia de Ionização (eV)	Número Atômico Z	Símbolo	Configuração de Estado Fundamental	Energia de Ionização (eV)
1	H	1s ¹	13.6	53	I	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	10.4
2	He	1s ²	24.6	54	Xe	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	11.7
3	Li	1s ² 2s ¹	5.4	55	Cs	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶ 7s ¹	3.9
4	Be	1s ² 2s ²	9.0	56	Ba	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	5.2
5	B	1s ² 2s ² 2p ¹	8.0	57	La	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	5.5
6	C	1s ² 2s ² 2p ²	11.4	58	Ce	[Xe] 4f ² 5d ¹ 6s ²	5.5
7	N	1s ² 2s ² 2p ³	14.5	59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	5.7
8	O	1s ² 2s ² 2p ⁴	13.6	60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	5.8
9	F	1s ² 2s ² 2p ⁵	17.8	61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	6.0
10	Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	21.6	62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	6.2
11	Na	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹	5.1	63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	6.4
12	Mg	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ²	7.4	64	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	6.6
13	Al	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ¹	5.8	65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	6.7
14	Si	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ²	8.1	66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	6.8
15	P	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ³	10.4	67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	6.9
16	S	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁴	10.0	68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	7.0
17	Cl	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵	12.9	69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	7.1
18	Ar	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	15.8	70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	7.2
19	K	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹	4.2	71	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	7.4
20	Ca	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ²	6.0	72	Hf	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	7.4
21	Sc	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹ 4s ²	6.6	73	Ta	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	7.5
22	Ti	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ² 4s ²	7.9	74	W	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	7.8
23	V	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ³ 4s ²	7.5	75	Re	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	7.9
24	Cr	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁵ 4s ¹	7.4	76	Os	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	8.4
25	Mn	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁵ 4s ²	7.4	77	Ir	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	9.0
26	Fe	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁶ 4s ²	7.8	78	Pt	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	9.0
27	Co	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁷ 4s ²	7.8	79	Au	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	9.2
28	Ni	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁸ 4s ²	7.7	80	Hg	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	10.1
29	Cu	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ¹	7.7	81	Tl	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	8.3
30	Zn	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ²	9.0	82	Pb	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	8.4
31	Ga	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	8.1	83	Bi	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	8.1
32	Ge	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	7.8	84	Po	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	8.1
33	As	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	9.8	85	At	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	8.1
34	Se	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	10.0	86	Rn	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	10.8
35	Br	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	11.8				
36	Kr	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	14.0				
37	Rb	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 5s ¹	4.1				
38	Sr	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 5s ²	5.7				
39	Y	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹ 5s ²	6.3				
40	Zr	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ² 5s ²	7.0				
41	Nb	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ⁴ 5s ¹	6.8				
42	Mo	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ⁵ 5s ¹	7.1				
43	Tc	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ⁵ 5s ²	7.7				
44	Ru	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ⁶ 5s ²	7.7				
45	Rh	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ⁷ 5s ¹	7.8				
46	Pd	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰	8.7				
47	Ag	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ¹	8.5				
48	Cd	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ²	10.1				
49	In	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	8.9				
50	Sn	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	10.1				
51	Sb	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	10.4				
52	Te	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	10.8				
53	I	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	10.5				
54	Xe	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	12.1				

pode ser descrito por um entre seis conjuntos de números quânticos, correspondendo a seis estados de mesma energia.

O **carbono** tem seis elétrons, e surge uma questão sobre como designar os dois elétrons $2p$. Eles vão para o mesmo orbital com spins emparelhados ($\uparrow\downarrow$), ou eles ocupam orbitais diferentes com spins desemparelhados ($\uparrow\uparrow$ ou $\downarrow\downarrow$)? Dados experimentais mostram que a configuração de menor energia é a última, na qual os spins estão desemparelhados. Portanto, os dois elétrons $2p$ no carbono e os três elétrons $2p$ no nitrogênio têm spins desemparelhados no estado fundamental (veja a Figura 29.11). As regras gerais que governam tais situações por toda a tabela periódica são chamadas de **regras de Hund**. A regra apropriada para elementos como o carbono é a de que **quando um átomo tem orbitais de mesma energia, a ordem na qual eles são preenchidos pelos elétrons é a que possibilita o maior número de elétrons com spins desemparelhados**. Ocorrem algumas exceções a essa regra em elementos que têm subcamadas que estão quase preenchidas ou semipreenchidas.

Na Tabela 29.4 encontra-se uma lista completa das configurações eletrônicas. Uma primeira tentativa de encontrar alguma ordem entre os elementos foi feita por um químico russo, Dmitri Mendeleev, em 1871. Ele desenvolveu uma representação tabular dos elementos, que se tornou uma das mais importantes e bem conhecidas ferramentas da ciência. Ele arranhou os átomos em uma tabela (similar à tabela do Apêndice C) de acordo com suas massas atômicas e similaridades químicas. Assim nasceu a primeira **tabela periódica dos elementos**. A primeira tabela

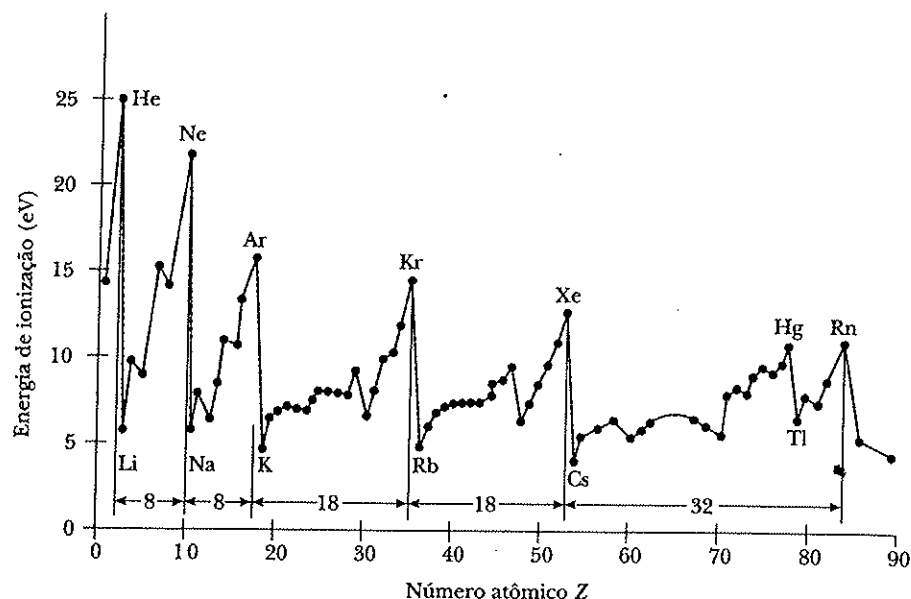


Figura 29.12 Energia de ionização dos elementos em função do número atômico Z . (Adaptado de J. Orear, *Physics*, Nova York, Macmillan, 1979)

Para ver uma tabela periódica interativa contendo uma grande quantidade de informação sobre os elementos, visite www.webelements.com/webelements/scholar/index.html

proposta por Mendeleev continha muitos espaços vazios e ele afirmou corajosamente que os espaços em branco estavam lá apenas porque os elementos ainda não haviam sido descobertos. Ao perceber as colunas onde deveriam ser colocados esses elementos que estavam faltando, ele foi capaz de fazer previsões aproximadas sobre suas propriedades químicas. De fato, os elementos que estavam faltando foram descobertos num período de 20 anos a partir da previsão de Mendeleev.

Os elementos na tabela periódica estão arranjados de tal forma que os que estão na mesma coluna vertical têm propriedades químicas semelhantes. Por exemplo, considere os elementos na última coluna: He (hélio), Ne (neônio), Ar (argônio), Kr (criptônio), Xe (xenônio) e Rn (radônio). A principal característica desses elementos é que eles normalmente não participam nas reações químicas – isto é, eles não se ligam a outros átomos para formar moléculas – e, portanto, são classificados como sendo inertes. Em virtude desse distanciamento, diz-se que são **gases inertes** ou **gases nobres**.

Podemos compreender parcialmente esse comportamento analisando as configurações eletrônicas na Tabela 29.4, a qual também lista as energias de ionização para certos elementos. O hélio é um elemento no qual a configuração eletrônica é $1s^2$ – em outras palavras, uma camada está preenchida. Além disso, descobre-se que a energia dos elétrons nesta camada preenchida é bem menor do que a energia do próximo nível disponível, o nível $2s$. Observe em seguida a configuração eletrônica do neônio, $1s^2 2s^2 2p^6$. A camada mais externa está novamente preenchida e ocorre um grande intervalo de energia entre o nível $2p$ e o nível $3s$. O argônio tem a configuração $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Aqui, a subcamada $3p$ está preenchida e ocorre um grande intervalo de energia entre a subcamada $3p$ e a subcamada $3d$. Podemos continuar esse procedimento por todos os gases inertes; o padrão permanece o mesmo. Um gás inerte é formado quando uma camada ou subcamada está preenchida e quando ocorre um grande intervalo de energia antes que seja encontrado o próximo nível possível.

É interessante fazer um gráfico da energia de ionização em função do número atômico Z , como na Figura 29.12. Observe o padrão das diferenças nos números atômicos entre os picos no gráfico: 8, 8, 18, 18, 32. Esse padrão segue o princípio

da exclusão de Pauli e ajuda a explicar por que os elementos repetem suas propriedades químicas em grupos. Por exemplo, os picos em $Z = 2, 10, 18$ e 36 correspondem aos elementos He, Ne, Ar e Kr, que têm camadas preenchidas. Esses elementos apresentam comportamento químico similar.



PENSANDO A FÍSICA 29.2

À medida que nos deslocamos da esquerda para a direita ao longo de uma linha da tabela periódica, o tamanho efetivo dos átomos primeiro diminui e então aumenta. O que poderia causar esse comportamento?

Raciocínio Muitos fatores determinam o tamanho efetivo de um átomo. Em um modelo simples, quando começamos no lado esquerdo da tabela periódica e nos deslocamos para o meio, aumenta a carga nuclear. Consequentemente, aumenta a atração de Coulomb entre o núcleo e os elétrons, e os elétrons são atraídos para uma posição média que é mais próxima do núcleo. A partir do meio de uma linha para a direita, o maior número de elétrons sendo colocados próximos entre si resulta em uma repulsão acumulada mais forte que aumenta suas distâncias médias até o núcleo e ocasiona o crescimento do tamanho atômico.

29.7 • ESPECTROS ATÔMICOS: NO VISÍVEL E DE RAIOS X

Discutimos brevemente no Capítulo 11 (vol. I) a origem das raia espectrais para o hidrogênio e dos íons do tipo do hidrogênio. Lembre-se de que um átomo em um estado excitado emitirá radiação eletromagnética se fizer uma transição para um estado de menor energia.

É mostrado na Figura 29.13 o diagrama dos níveis de energia para o hidrogênio. Essa representação semigráfica é diferente da Figura 11.22, pois agora os estados individuais correspondendo a valores diferentes de ℓ dentro de um dado valor de n estão espalhados horizontalmente. A Figura 29.13 mostra os estados apenas até $\ell = 2$; as camadas a partir de $n = 4$ teriam mais conjuntos de estados para a direita, que não são mostrados.

As linhas diagonais na Figura 29.13 representam transições permitidas entre estados estacionários. Sempre que um átomo faz uma transição de um estado de energia mais elevada para um estado inferior, é emitido um fóton de luz. A frequência

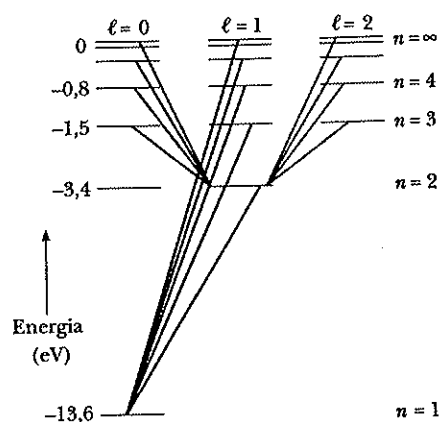


FIGURA 29.13

Algumas transições eletrônicas permitidas para o hidrogênio, representadas pelas linhas diagonais. Essas transições precisam obedecer à regra de seleção $\Delta \ell = \pm 1$.

desse fóton é $f = \Delta E/h$, onde ΔE é a diferença de energia entre os dois níveis e h é a constante de Planck. As regras de seleção para as transições permitidas são

- Regra de seleção para transições atômicas permitidas

$$\Delta \ell = \pm 1 \quad \text{e} \quad \Delta m_\ell = 0 \text{ ou } \pm 1 \quad [29.16]$$

Diz-se que são **proibidas** as transições que não obedecem a essas regras de seleção. (Tais transições podem ocorrer, mas com probabilidade desprezível em relação à probabilidade das transições permitidas.) Por exemplo, qualquer transição representada por uma linha vertical na Figura 29.13 é proibida, pois o número quântico ℓ não se modifica.

Como o momento angular orbital de um átomo se modifica quando um fóton é emitido ou absorvido (isto é, em consequência de uma transição) e como o momento angular do sistema isolado composto pelo átomo e pelo fóton precisa ser conservado, concluímos que o fóton envolvido no processo tem de ser portador de momento angular. De fato, o fóton tem um momento angular intrínseco equivalente ao momento angular de uma partícula com um spin $s = 1$, comparado com o elétron com $s = \frac{1}{2}$. Portanto, um fóton possui energia, momento linear e momento angular. Este é o primeiro exemplo que já vimos de uma única partícula com spin inteiro.

A Equação 29.2 fornece as energias dos estados quânticos permitidos para o hidrogênio. Também podemos aplicar a equação de Schrödinger para outros sistemas monoelétrônicos, tais como os íons He^+ e Li^{++} . A diferença principal entre esses íons e o átomo de hidrogênio é o número diferente de prótons Z no núcleo, o que resulta em uma generalização da Equação 29.2 para estes outros sistemas de um elétron:

- Energias permitidas para átomos de um elétron

$$E_n = -\frac{(13,606 \text{ eV}) Z^2}{n^2} \quad [29.17]$$

Para os elétrons externos em átomos multieletrônicos, a carga nuclear Ze é em grande parte cancelada ou blindada pela carga negativa dos elétrons das camadas internas. Portanto, os elétrons externos interagem com uma carga líquida que é menor do que a carga real do núcleo. (De acordo com a lei de Gauss, o campo elétrico na posição de um elétron externo depende da carga líquida do núcleo e dos elétrons mais próximos do núcleo.) A expressão para as energias permitidas para os átomos multieletrônicos tem a mesma forma que a Equação 29.17, com Z sendo substituído por um número atômico efetivo Z_{ef} . Isto é,

- Energias permitidas para átomos multieletrônicos

$$E_n = -\frac{(13,606 \text{ eV}) Z_{\text{ef}}^2}{n^2} \quad [29.18]$$

onde Z_{ef} depende de n e de ℓ .



PENSANDO A FÍSICA 29.3

Uma estudante de física está observando uma chuva de meteoros nas primeiras horas da manhã. Ela nota que as faixas de luz dos meteoróides penetrando nas regiões mais elevadas da atmosfera duram de 2 a 3 s antes de desaparecer.

Ela também nota uma tempestade de raios à distância. As faixas de luz dos raios desaparecem quase imediatamente após o raio, certamente em um tempo muito menor do que 1 s. Tanto os raios quanto os meteoros transformam o ar em um plasma devido às temperaturas muito elevadas que são geradas. A luz é emitida quando os elétrons arrancados no plasma se recombinam com os átomos ionizados. Por qual motivo essa luz dura mais tempo nos meteoros do que nos raios?

Raciocínio A resposta está na frase sutil na descrição dos meteoróides "... penetrando nas regiões mais elevadas da atmosfera...". A pressão é muito baixa nas regiões mais elevadas da atmosfera. Portanto, a *densidade* é muito baixa, de forma que os átomos do gás estão relativamente bem afastados. Assim, após o ar ser ionizado pela passagem do meteoróide, a probabilidade por unidade de tempo de os elétrons que foram liberados encontrarem um átomo ionizado com o qual possam se recombinar é relativamente baixa. Conseqüentemente, o processo de recombinação para todos os elétrons que foram liberados ocorre em um tempo relativamente longo, medido em segundos.

Por outro lado, os raios ocorrem nas regiões mais baixas da atmosfera (a troposfera), onde a pressão e a densidade são relativamente altas. Após a ionização pela descarga do raio, os elétrons que foram liberados e os átomos ionizados estão muito mais próximos do que na atmosfera superior. A probabilidade por unidade de tempo de uma recombinação é muito maior, e é muito menor o tempo para ocorrer a recombinação de todos os elétrons e íons.

Espectros de Raios X

Os raios X são emitidos por um alvo de metal que está sendo bombardeado por elétrons de alta energia. A equação da continuidade para a energia (veja a Equação 6.20, vol. I) para este processo pode ser escrita como

$$\Delta E_{\text{sistema}} = \sum H \longrightarrow \Delta E_{\text{int}} = H_{\text{TM}} + H_{\text{RE}}$$

O termo de transferência de matéria no lado direito representa o processo pelo qual entra energia no sistema do alvo – ela vai com o elétron. O segundo termo tem um valor negativo e representa a transferência de energia para fora do sistema pelos raios X. Temos no lado esquerdo um aumento na energia interna do alvo, que reconhece o fato de que apenas uma fração da energia incidente sai realmente como raios X. Uma grande parte da energia incidente resulta em um aumento na temperatura do alvo.

O espectro de raios X consiste tipicamente em uma faixa contínua larga e em uma série de raia nítidas que dependem do tipo de material que está sendo usado como alvo, como mostrado na Figura 29.14. Mencionamos no Capítulo 24 o fato de que uma carga elétrica acelerada emite radiação eletromagnética. Os raios X que vemos na Figura 29.14 resultam do freamento dos elétrons de alta energia quando atingem o alvo. Podem ser necessárias várias interações com os átomos do alvo antes que o elétron perca toda a sua energia cinética. A quantidade de energia cinética perdida em qualquer interação dada pode variar de zero até a energia cinética total do elétron. Assim, o comprimento de onda da radiação a partir dessas interações encontra-se em um intervalo contínuo a partir de um valor mínimo indo até o infinito. É esse freamento geral dos elétrons que fornece a curva contínua na Figura 29.14, que mostra o corte dos raios X abaixo de um valor mínimo de comprimento de onda que depende da energia cinética dos elétrons incidentes. A radiação de raios X com sua origem no freamento dos elétrons é chamada de *bremstrahlung*, palavra alemã para "radiação de freamento".

As raia discretas na Figura 29.14, chamadas de **raios X característicos** e descobertas em 1908, têm uma origem diferente. Essa origem permaneceu sem explicação até que fossem compreendidos os detalhes da estrutura atômica. O primeiro passo na produção dos raios X característicos ocorre quando um elétron acelerado colide com um átomo do alvo. O elétron precisa ter energia suficiente para remover um elétron das camadas internas do átomo. A vacância criada na camada

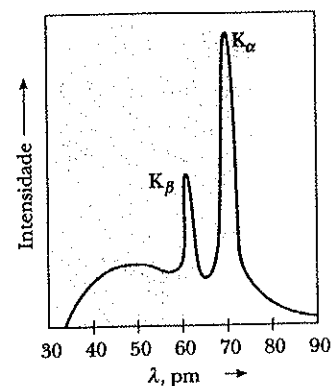


Figura 29.14 O espectro de raios X de um alvo de metal consiste em um espectro contínuo largo (*bremstrahlung*) com várias raia nítidas, que são devidas aos raios X característicos. Os dados mostrados aqui foram obtidos quando elétrons de 37 keV bombardearam um alvo de molibdênio.

é preenchida quando um elétron de um nível mais elevado salta para um nível contendo a vacância. O tempo necessário para isso acontecer é muito curto, menor do que 10^{-9} s. Como já é usual, essa transição é acompanhada pela emissão de um fóton cuja energia é igual à diferença de energia entre os dois níveis. Tipicamente, a energia dessas transições é maior do que 1 000 eV, e os fótons de raios X emitidos têm comprimentos de onda na faixa de 0,01 a 1 nm.

Vamos supor que o elétron incidente tenha deslocado um elétron atômico da camada mais interna, a camada K. Se a vacância for preenchida por um elétron que cai da camada elevada mais próxima, a camada L, o fóton emitido no processo tem uma energia correspondendo à raia K_α sobre a curva da Figura 29.14. Se a vacância for preenchida por um elétron que vem da camada M, a raia produzida é chamada de raia K_β . Nesta notação, a letra K representa a camada final na qual cai o elétron, e o subscrito é uma letra grega correspondendo ao número da camada acima da camada final de onde se origina o elétron. Assim, K_α indica que a camada final é a camada K, enquanto a camada inicial é a primeira camada acima da K (pois α é a primeira letra no alfabeto grego), que é a camada L.

Outras raios de raios X característicos são formadas quando elétrons caem de níveis superiores para vacâncias em camadas diferentes da camada K. Por exemplo, as raios L são produzidas quando vacâncias na camada L são preenchidas por elétrons vindo de camadas mais elevadas. Uma raia L_α é produzida quando um elétron cai da camada M para a camada L, e uma raia L_β é produzida por uma transição da camada N para a camada L.



Para espectros detalhados de raios X de muitos elementos, visite ie.lbl.gov/xray/mainpage.htm

Exercício 29.5

Quais são as camadas inicial e final para uma raia M_β em um espectro de raios X?

Embora átomos multieletrônicos não possam ser analisados exatamente usando-se o modelo de Bohr ou a equação de Schrödinger, podemos aplicar nosso conhecimento sobre a lei de Gauss do Capítulo 19 (vol. III) para fazer estimativas surpreendentemente precisas das energias e dos comprimentos de onda dos raios X esperados. Considere um átomo de número atômico Z no qual um dos dois elétrons na camada K tenha sido expelido. Imagine que traçamos uma esfera gaussiana com raio quase chegando no raio mais provável dos elétrons L. O campo elétrico na posição dos elétrons L é uma combinação do campo devido ao núcleo, ao único elétron K, aos outros elétrons L, e aos elétrons externos. As funções de onda dos elétrons externos são tais que eles têm uma probabilidade muito alta de estar mais afastados do núcleo do que os elétrons L. Assim, é muito mais provável que eles estejam fora da superfície gaussiana do que dentro dela e, na média, eles não contribuem significativamente para o campo elétrico na posição dos elétrons L. A carga efetiva dentro da superfície gaussiana é a carga nuclear positiva e uma carga negativa devida ao único elétron K. Se desprezarmos as interações entre os elétrons L, um único elétron L comporta-se como se estivesse sujeito a um campo elétrico devido a uma carga de $(Z - 1)e$ contida pela superfície gaussiana. A carga nuclear é blindada pelo elétron na camada K de modo que o Z_{ef} na Equação 29.18 vale agora $Z - 1$. Para camadas de níveis superiores, a carga nuclear é blindada pelos elétrons de todas as camadas internas.

Podemos agora usar a Equação 29.18 para estimar a energia associada com um elétron na camada L:

$$E_L = -(Z - 1)^2 \frac{13,6 \text{ eV}}{2^2}$$

O estado final do átomo após realizar a transição é tal que existem dois elétrons na camada K. Podemos usar um argumento similar ao traçar uma superfície gaussiana com raio quase chegando ao raio mais provável para um elétron K. A energia asso-

ciada com um desses elétrons é aproximadamente a energia de um átomo monoelétrico com a carga nuclear reduzida pela carga negativa do outro elétron. Assim,

$$E_K \approx -(Z - 1)^2(13,6 \text{ eV}) \quad [29.19]$$

Como mostramos no Exemplo 29.8, a energia do átomo com um elétron em uma camada M pode ser estimada de maneira similar. Tomando a diferença de energia entre os níveis inicial e final, podem então ser calculados a energia e o comprimento de onda do fóton emitido.

Em 1914, Henry G. J. Moseley fez um gráfico dos valores de Z para diversos elementos em função de $\sqrt{1/\lambda}$, onde λ é o comprimento de onda da raia K_α de cada elemento. Ele descobriu que a curva é uma linha reta, como na Figura 29.15. Isso é consistente com o cálculo aproximado dos níveis de energia dado pela Equação 29.19. A partir deste gráfico, Moseley foi capaz de determinar os valores de Z para alguns elementos que faltavam, o que forneceu uma tabela periódica que concordava de maneira excelente com as propriedades químicas conhecidas dos elementos.

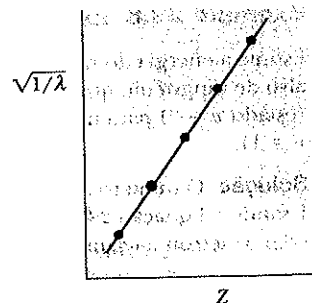


FIGURA 29.15

Um gráfico de Moseley de $\sqrt{1/\lambda}$ em função de Z , onde λ é o comprimento de onda da raia K_α do raio X do elemento com número atômico Z .

Exercício Rápido 29.6

Em um tubo de raios X, se a energia com a qual os elétrons colidem com o alvo de metal for aumentada, os comprimentos de onda dos raios X característicos não se alteram. Por que eles não mudam?

Exercício Rápido 29.7

É possível que um espectro de raios X mostre o espectro contínuo dos raios X sem a presença dos raios X característicos?



PENSANDO A FÍSICA 29.4

A teoria de Bohr tem boa concordância teórica com as frequências medidas experimentalmente das raia espectrais para o átomo de hidrogênio, mas falha completamente ao prever as frequências ópticas corretas dos átomos mais pesados. Contudo, Moseley utilizou a teoria de Bohr para prever as frequências dos raios X característicos para os átomos pesados. Por que a teoria de Bohr faria boas previsões para os raios X, mas não para os fótons visíveis?

Raciocínio Vamos considerar um elétron ejetado pela camada K e as interações elétricas resultantes de um elétron da camada L com os outros elétrons. Se olharmos primeiro para os elétrons nas camadas maiores do que L, esses elétrons passam a maior parte do tempo mais afastados do núcleo do que os elétrons L. Além disso, quando é feita uma média no tempo, a distribuição de carga desses elétrons externos é isotrópica – não há direção preferida. Assim, os elétrons L encontram-se *dentro* de um conjunto de camadas de carga que são quase perfeitamente simétricas. De acordo com a lei de Gauss, o elétron L **quase não é afetado pelos elétrons externos** – é nula a média temporal do campo elétrico devido a esses elétrons. O que permanece para os elétrons L é uma carga nuclear blindada pelo único elétron K remanescente. Consequentemente, a teoria de Bohr funciona relativamente bem ao descrever a energia do elétron L. Contudo, o modelo não é perfeito, pois desprezamos os outros elétrons L.

Os fótons visíveis, por outro lado, surgem de transições associadas com os elétrons externos. Para esses elétrons, as interações com os elétrons remanescentes têm um efeito significativo, de tal forma que a teoria de Bohr não descreve com precisão as frequências visíveis.

Exemplo 29.8 Estimando a Energia de um Raio X

Estime a energia do raio X característico emitido por um alvo de tungstênio quando um elétron vai de uma camada M (estado $n = 3$) para uma vacância na camada K (estado $n = 1$).

Solução O número atômico para o tungstênio é $Z = 74$. Usando a Equação 29.19, vemos que a energia associada com o elétron na camada K é de aproximadamente

$$E_K \approx -(74 - 1)^2 (13,6 \text{ eV}) = -7,2 \times 10^4 \text{ eV}$$

Um elétron na camada M está sujeito a uma carga nuclear efetiva que depende do número de elétrons nos estados $n = 1$ e $n = 2$, que blindam o núcleo. Como existem oito elétrons no estado $n = 2$ e um elétron no estado $n = 1$, nove elétrons blindam o núcleo e, assim, $Z_{\text{ef}} = Z - 9$.

Desse modo, a energia da camada M, de acordo com a Equação 29.18, é de aproximadamente

$$E_3 \approx -\frac{(13,6 \text{ eV})(74 - 9)^2}{(3)^2} \approx -6,4 \times 10^3 \text{ eV}$$

Portanto, o raio X emitido tem uma energia igual a $E_3 - E_1 \approx -6,4 \times 10^3 \text{ eV} - (-7,2 \times 10^4 \text{ eV}) \approx 6,6 \times 10^4 \text{ eV} = 66 \text{ keV}$. Uma consulta às tabelas de raios X mostra que as energias da transição M-K no tungstênio variam de 66,9 até 67,7 keV, onde o intervalo de energias é devido aos valores ligeiramente diferentes para as energias dos estados com valores de ℓ diferentes. Assim, nossa estimativa difere do valor médio desse intervalo medido experimentalmente cerca de 2%.

Conexão com o Contexto**29.8 • ÁTOMOS NO ESPAÇO**

Passamos um bom tempo com o átomo de hidrogênio neste capítulo. Vamos agora considerar os átomos de hidrogênio localizados no espaço. Como o hidrogênio é o elemento mais abundante no Universo, tem um papel muito importante na astronomia e na cosmologia.

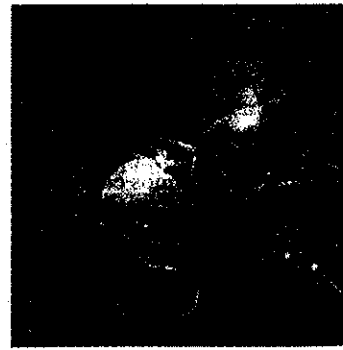
Vamos começar considerando fotografias de algumas nebulosas que você pode já ter visto em um livro de astronomia, tal como na Figura 29.16. Fotografias com tempo de exposição desses corpos mostram uma variedade de cores. O que causa as cores nessas nuvens de gás e poeira? Vamos imaginar uma nuvem de átomos de hidrogênio no espaço próxima de uma estrela bem quente. Os fótons de alta energia da estrela podem interagir com os átomos de hidrogênio, elevando-os a um estado de alta energia ou ionizando-os. Quando os átomos retornam a seus estados inferiores,



(a)



(b)



(c)

Tipos de nebulosas astronômicas. (a) A parte central da Nebulosa de Órion representa uma nebulosa de emissão, da qual é emitida luz colorida por átomos. (b) As Plêiades. As nuvens de luz ao redor das estrelas representam uma nebulosa de reflexão, da qual a luz estelar é refletida pelas partículas de poeira. (c) A Nebulosa da Lagoa mostra os efeitos de uma nebulosa escura, na qual nuvens de poeira bloqueiam a luz estelar e aparecem como uma silhueta escura em relação à luz das estrelas mais afastadas. (a, C.R. O'Dell (Rice University) e Nasa; b, © 1985 de fotografia do Royal Observatory Edinburgh/Anglo-Australian Observatory a partir de U.K. Schmidt Plates por David Malin; c, A. Caulet (ST-ECF, ESA) e Nasa)

muitos átomos emitem a série de Balmer de comprimentos de onda. Assim, esses átomos fornecem as cores vermelha, verde, azul e violeta para a nebulosa, correspondendo às cores no espectro de hidrogênio no Capítulo 11 (vol. I).

Na prática, as nebulosas são classificadas em três grupos, dependendo das transições que ocorram nos átomos de hidrogênio. As **nebulosas de emissão** (Figura 29.16a) estão próximas de uma estrela quente, de forma que os átomos de hidrogênio são excitados pela luz da estrela. Assim, a luz de uma nebulosa de emissão é dominada por raias espectrais de emissão discretas e contém cores. As **nebulosas de reflexão** (Figura 29.16b) estão próximas de uma estrela fria. Nesses casos, a maior parte da luz da nebulosa é a luz estelar refletida pelos grãos maiores de material na nebulosa em vez de ser emitida pelos átomos excitados. Assim, o espectro da luz da nebulosa é o mesmo que o espectro da estrela – um espectro de absorção com raias escuras que correspondem aos átomos e íons das regiões externas da estrela. A luz dessas nebulosas tende a ser branca. Finalmente, as **nebulosas escuras** (Figura 29.16c) não estão próximas de uma estrela. Assim, pouca radiação está disponível para excitar átomos ou para ser refletida por grãos de poeira. Consequentemente, o material nessas nebulosas bloqueia a luz das estrelas além delas, de maneira que elas aparecem como regiões escuras em relação ao brilho das estrelas mais distantes.

Além do hidrogênio, alguns outros átomos e íons no espaço são elevados a estados de energia mais alta pela radiação das estrelas e, então, emitem várias cores. Algumas das cores mais proeminentes são o violeta (373 nm), devido ao íon O^+ , e o verde (496 nm e 501 nm), devido ao íon O^{++} . O hélio e o nitrogênio também fornecem cores fortes.

Em nossa discussão dos números quânticos para o átomo de hidrogênio, afirmamos que são possíveis dois estados na camada 1s, correspondendo ao spin para cima ou para baixo, e que esses dois estados são equivalentes em energia. Contudo, se modificarmos nosso modelo estrutural para incluir o spin do próton, descobriremos que esses dois estados atômicos que correspondem ao spin do elétron não têm a mesma energia. O estado no qual os spins do elétron e do próton são paralelos tem uma energia ligeiramente superior à do estado no qual eles são antiparalelos. A diferença de energia é de apenas $5,9 \times 10^{-6}$ eV. Como esses dois estados têm energias diferentes, é possível para o átomo fazer uma transição entre eles. Se a transição for do estado paralelo para o estado antiparalelo, é emitido um fóton com energia igual à diferença de energia entre os estados. O comprimento de onda deste fóton é

$$\lambda = \frac{c}{f} = \frac{hc}{hf} = \frac{hc}{E} = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(3,00 \times 10^8 \text{ m/s})}{5,9 \times 10^{-6} \text{ eV}} \left(\frac{1 \text{ eV}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ J}} \right)$$

$$= 0,21 \text{ m} = 21 \text{ cm}$$

Essa radiação é chamada, por motivos óbvios, de **radiação de 21 cm**. É uma radiação com um comprimento de onda que é identificável com o átomo de hidrogênio. Assim, ao procurar por essa radiação no espaço, podemos detectar átomos de hidrogênio. Além disso, se o comprimento de onda da radiação observada não é igual a 21 cm, podemos inferir que ela foi deslocada pelo efeito Doppler devido ao movimento relativo entre a Terra e a fonte. Esse deslocamento Doppler pode então ser utilizado para medir a velocidade relativa da fonte em direção à Terra, ou afastando-se dela. Esta técnica tem sido amplamente utilizada para estudar a distribuição do hidrogênio na Via Láctea e para detectar em nossa galáxia a presença dos braços espirais, similares aos braços espirais nas outras galáxias.

Nosso estudo da física atômica nos permite compreender uma conexão importante entre o mundo microscópico da física quântica e o Universo macroscópico. Átomos por todo o Universo atuam como transmissores de informação sobre as condições locais, informação esta que chega até nós. No próximo capítulo, que lida com a física nuclear, veremos como nossa compreensão dos processos microscópicos nos ajuda a compreender as condições locais no centro de uma estrela.

WEB

Para ver uma exposição de fotografias de nebulosas, visite www.seds.org/billa/twn/ e www.ne.jp/asahi/stellar/scenes/english/

WEB

Para uma imagem da distribuição de hidrogênio em nossa galáxia feita com a radiação de 21 cm, visite www.astronomica.org/Gallery/multiwave/multiwave4.html

RESUMO

Os métodos da mecânica quântica podem ser aplicados ao átomo de hidrogênio utilizando-se a função energia potencial apropriada $U(r) = -k_e e^2/r$ na equação de Schrödinger. A solução desta equação fornece as funções de onda para os estados permitidos e as energias permitidas, dadas por

$$E_n = -\left(\frac{k_e e^2}{2a_0}\right) \frac{1}{n^2} = -\frac{13,606 \text{ eV}}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad [29.2]$$

Este é, exatamente, o resultado obtido na teoria de Bohr. A energia permitida depende apenas do número quântico principal n . As funções de onda permitidas dependem de três números quânticos, n , ℓ e m_ℓ , onde ℓ é o número quântico orbital e m_ℓ é o número quântico magnético orbital. As restrições sobre os números quânticos são como segue:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ \ell &= 0, 1, 2, \dots, (n-1) \\ m_\ell &= -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell \end{aligned}$$

Todos os estados com o mesmo número quântico principal n formam uma **camada**, identificada pelas letras K, L, M, ... (correspondendo a $n = 1, 2, 3, \dots$). Todos os estados com os mesmos valores de n e de ℓ formam uma **subcamada**, designada pelas letras s, p, d, f, ... (correspondendo a $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$).

Para descrever completamente um estado quântico do átomo de hidrogênio, é necessário incluir um quarto número quântico m_s , chamado de **número quântico magnético do spin**. Esse número quântico pode ter apenas dois valores, $\pm \frac{1}{2}$. Na realidade, isso duplica o número de estados permitidos especificados pelos números quânticos n , ℓ e m_ℓ .

Um átomo em um estado caracterizado por um certo n pode ter os seguintes valores do **momento angular orbital** L :

$$|L| = L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar \quad \ell = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad [29.9]$$

Os valores permitidos da projeção do vetor momento angular L ao longo do eixo z são dados por

$$L_z = m_\ell \hbar \quad [29.10]$$

onde m_ℓ está restrito a valores inteiros entre $-\ell$ e ℓ . Só são permitidos valores discretos de L_z , que são determinados pelas

restrições sobre m_ℓ . Chama-se de **quantização espacial** essa quantização de L_z .

O elétron tem um momento angular intrínseco chamado de **momento angular do spin**. Isto é, o momento angular total de um átomo pode ter duas contribuições: uma surgindo do spin do elétron (S) e uma surgindo do movimento orbital do elétron (L).

O spin eletrônico pode ser descrito por um número quântico $s = \frac{1}{2}$. O **módulo do momento angular do spin** é dado por

$$S = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad [29.12]$$

e a componente z de S é

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar \quad [29.13]$$

O momento magnético μ_s associado com o momento angular do spin de um elétron é

$$\mu_s = -\frac{e}{m_e} S \quad [29.14]$$

A componente z de μ_s pode ter os valores

$$\mu_{sz} = \pm \frac{e\hbar}{2m_e} \quad [29.15]$$

O **princípio da exclusão** afirma que dois elétrons quaisquer em um átomo não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos n , ℓ , m_ℓ e m_s . Usando esse princípio, pode-se determinar a configuração eletrônica dos elementos. Isso serve como base para a compreensão da estrutura atômica e das propriedades químicas dos elementos.

As transições eletrônicas permitidas entre dois níveis quaisquer em um átomo são governadas pelas regras de seleção

$$\Delta \ell = \pm 1 \quad \text{e} \quad \Delta m_\ell = 0 \text{ ou } \pm 1 \quad [29.16]$$

O **espectro dos raios X** de um alvo de metal consiste em um conjunto de raíes características nítidas sobrepostas em um espectro contínuo e largo. **Bremsstrahlung** é a radiação de raios X com sua origem no freamento dos elétrons de alta energia quando eles encontram o alvo. Os **raios X característicos** são emitidos por átomos quando um elétron sofre uma transição de uma camada externa para uma vacância de elétron em uma das camadas interiores.


QUESTÕES


- 1 A luz emitida por um sinal luminoso de neônio constitui um espectro contínuo ou apenas algumas cores? Defenda sua resposta.
- 2 Para um átomo emitir luz é necessário que ele primeiro seja ionizado?
- 3 Discuta por que a expressão *nuvem de elétrons* é usada para descrever o arranjo eletrônico na visão da mecânica quântica do átomo.
- 4 Foi afirmado no texto que, se o princípio da exclusão não fosse válido, todo elétron terminaria no estado de energia mais baixo do átomo e o comportamento químico dos elementos seria muito modificado. Explique esta afirmativa.
- 5 Por que são necessários três números quânticos (desprezando-se o spin) para descrever o estado de um átomo com um elétron?


- 6 Por que é utilizado um campo magnético não uniforme na experiência de Stern-Gerlach?
- 7 A experiência de Stern-Gerlach poderia ser realizada com íons em vez de átomos neutros? Explique.
- 8 Descreva algumas experiências que apóiam a conclusão de que o número quântico do spin para o elétron só pode ter os valores $\pm \frac{1}{2}$.
- 9 Discuta algumas das consequências do princípio da exclusão.
- 10 Por que o lítio, o potássio e o sódio exibem propriedades químicas similares?
- 11 Descobrimos a partir da Tabela 29.4 que as energias de ionização para Li, Na, K, Rb e Cs são 5,390, 5,138, 4,339, 4,176 e 3,893 eV, respectivamente. Explique por que são esperados esses valores em termos das estruturas atômicas.
- 12 O espectro de emissão de um gás consiste em raíes que se alargam em energia quando aumenta a densidade do gás. Por que isso ocorre?
- 13 Como é possível existir elétrons, que têm uma distribuição de probabilidade ao redor de um núcleo, em estados de energia definida (por exemplo, 1s, 2p, 3d, ...)?
- 14 É fácil compreender como dois elétrons (um com spin para cima, um com spin para baixo) podem preencher a camada 1s para um átomo de hélio. Como é possível que sejam colocados mais oito elétrons no nível 2s, 2p para completar a camada $1s^2 2s^2 2p^6$ para um átomo de neônio?
- 15 Em 1914, Henry Moseley foi capaz de definir o número atômico de um elemento a partir de seu espectro de raios X característico. Como isso foi possível? (Dica: Veja as Figuras 29.14 e 29.15.)

PROBLEMAS

1, 2*, 3* = direto, intermediário, desafiador

 = computador útil para a solução do problema

 = par de problemas numérico/simbólico

 = aplicação à ciência da vida

Seção 28.1 Modelos Estruturais Primitivos do Átomo

- 1 **Problema de Revisão.** Na experiência do espalhamento de Rutherford, partículas alfa de 4,00 MeV (núcleos de ^4He contendo 2 prótons e 2 nêutrons) são espalhadas por núcleos de ouro (contendo 79 prótons e 118 nêutrons). Suponha que uma partícula alfa faz uma colisão frontal direta com um núcleo de ouro e é espalhada de volta a 180° . Determine (a) a menor distância entre a partícula alfa e o núcleo de ouro e (b) a força máxima exercida sobre a partícula alfa. Suponha que o núcleo de ouro permanece fixo durante todo o processo.

Seção 29.2 Novamente o Átomo de Hidrogênio

- 2 A série de Balmer para o átomo de hidrogênio corresponde às transições eletrônicas que terminam no estado com número quântico $n = 2$, como mostrado na Figura P29.2.

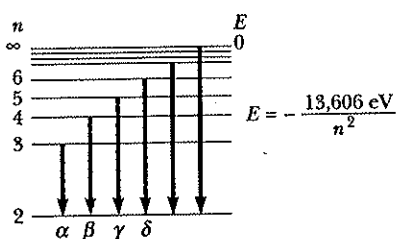


Figura P29.2 Um diagrama de níveis de energia para o hidrogênio mostrando a série de Balmer (não está em escala).

- (a) Considere o fóton com maior comprimento de onda; determine sua energia e seu comprimento de onda. (b) Considere a raia espectral de menor comprimento de onda; encontre a energia e o comprimento de onda do fóton.
- 3 Uma expressão geral para os níveis de energia dos átomos e íons monoelétrônicos é dada por

$$E_n = -\frac{\mu k_e^2 q_1^2 q_2^2}{2\hbar^2 n^2}$$

onde k_e é a constante de Coulomb, q_1 e q_2 são as cargas do elétron e do núcleo, e μ é a massa reduzida, dada por $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$. Descobrimos no Problema 2 que o comprimento de onda para a transição de $n = 3$ para $n = 2$ do átomo de hidrogênio é de 656,3 nm (luz vermelha visível). Quais são os comprimentos de onda para essa mesma transição (a) no positrônio, que consiste em um elétron e um pósitron, e (b) no hélio monoionizado? (*Observação:* Um pósitron é um elétron carregado positivamente.)

- 4* O gás hidrogênio comum é uma mistura de dois tipos de átomos (isótopos) contendo núcleos de uma ou de duas partículas. Esses isótopos são o hidrogênio-1 com um núcleo de próton, e o hidrogênio-2, chamado de deutério, com um núcleo de deuteron. Um deuteron é composto de um próton ligado a um nêutron. O hidrogênio-1 e o deutério têm propriedades químicas idênticas, mas podem ser separados por meio de uma ultracentrífuga ou por outros métodos. Seus espectros de emissão mostram raíes com as mesmas cores em comprimentos de onda ligeiramente diferentes. (a) Utilize a equação dada no Problema 3 para mostrar que a diferença no comprimento de onda, entre

as raíes espectrais do hidrogênio-1 e do deutério associadas com uma transição eletrônica particular, é dada por

$$\lambda_H - \lambda_D = \left(1 - \frac{\mu_H}{\mu_D}\right) \lambda_H$$

(b) Calcule a diferença do comprimento de onda para a raia alfa da série de Balmer do hidrogênio, com comprimento de onda de 656,3 nm, emitida por um átomo que faz uma transição de um estado $n = 3$ para um estado $n = 2$. Essa diferença do comprimento de onda foi observada em 1931 por Harold Urey, para confirmar sua descoberta do deutério.

- 5* Um fóton com energia de 2,28 eV é capaz apenas de causar um efeito fotoelétrico quando atinge uma placa de sódio. Suponha, em vez disso, que o fóton é absorvido pelo hidrogênio. Encontre (a) o valor mínimo de n para um átomo de hidrogênio que pode ser ionizado por esse fóton e (b) a velocidade longe do núcleo do elétron ejetado.

Seção 29.3 O Número Quântico Magnético do Spin

- 6 Liste os conjuntos possíveis de números quânticos para elétrons (a) na subcamada 3d e (b) na subcamada 3p.

Seção 29.4 As Funções de Onda para o Hidrogênio

- 7* A função de onda do estado fundamental para o elétron em um átomo de hidrogênio é

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

onde r é a coordenada radial do elétron e a_0 é o raio de Bohr. (a) Mostre que essa função de onda está normalizada. (b) Descubra a probabilidade de localizar o elétron entre $r_1 = a_0/2$ e $r_2 = 3a_0/2$.

- 8 Faça um gráfico da função de onda $\psi_{1s}(r)$ (veja a Equação 29.3) e da função densidade de probabilidade radial $P_{1s}(r)$ (veja a Equação 29.7) para o hidrogênio. Faça o gráfico com r no intervalo de 0 até $1,5a_0$, onde a_0 é o raio de Bohr.

- 9* Para um estado com simetria esférica de um átomo de hidrogênio, a equação de Schrödinger em coordenadas esféricas é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} \right) - \frac{k_e e^2}{r} \psi = E\psi$$

Mostre que a função de onda 1s para um elétron no hidrogênio,

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

satisfaz à equação de Schrödinger.

- 10* A função de onda para um elétron no estado 2p do hidrogênio é descrita pela expressão

$$\psi_{2p} = \frac{1}{\sqrt{3}(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$$

Qual é a distância mais provável até o núcleo para encontrar um elétron no estado 2p? (Veja a Figura 29.7)

- 11* Durante um período particular de tempo, um elétron no estado fundamental de um átomo de hidrogênio é "observado" 1 000 vezes a uma distância $a_0/2$ do núcleo. Quantas vezes este elétron é observado a uma distância $2a_0$ do núcleo durante esse período de observação?

Seção 29.5 Interpretação Física dos Números Quânticos

- 12 Calcule o momento angular para um elétron (a) no estado 4d e (b) no estado 6f.

- 13 Se um elétron tem momento angular orbital igual a $4,714 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, qual é o número quântico orbital para o estado do elétron?

- 14 Um elétron está na camada N. Determine o valor máximo da componente z de seu momento angular.

- 15* Um átomo de hidrogênio está no seu quinto estado excitado. O átomo emite um fóton com um comprimento de onda de 1 090 nm. Determine o maior valor possível do momento angular orbital do elétron após a emissão.

- 16 Encontre todos os valores possíveis de L , L_z e θ para um elétron em um estado 3d do hidrogênio.

- 17* São possíveis quantos conjuntos de números quânticos para um elétron com (a) $n = 1$, (b) $n = 2$, (c) $n = 3$, (d) $n = 4$ e (e) $n = 5$? Confirme seus resultados para mostrar que eles concordam com a regra geral de que o número de conjuntos de números quânticos para uma camada é igual a $2n^2$.

- 18* (a) Encontre a densidade de massa de um próton, imaginando-o como uma esfera maciça de raio de $1,00 \times 10^{-15} \text{ m}$. (b) Considere um modelo clássico de um elétron como uma esfera maciça com a mesma densidade do próton. Encontre seu raio. (c) Imagine que esse elétron possui momento angular do spin dado por $I\omega = \hbar/2$ por causa da rotação clássica ao redor do eixo z . Determine a velocidade de um ponto sobre o equador do elétron e (d) compare essa velocidade com a velocidade da luz.

- 19* O méson ρ tem uma carga de $-e$, um número quântico do spin de 1 e uma massa 1 507 vezes maior que a massa do elétron. Imagine que os elétrons nos átomos fossem substituídos por mésons ρ . Liste os possíveis conjuntos de números quânticos para os mésons ρ na subcamada 3d.

- 20* Todos os corpos, grandes e pequenos, têm comportamento quântico. (a) Estime o número quântico ℓ para a Terra em sua órbita ao redor do Sol. (b) Qual variação de energia (em joules) ocorreria se a Terra fizesse uma transição para um estado permitido adjacente?

Seção 29.6 O Princípio da Exclusão e a Tabela Periódica

- 21 (a) Apresente a configuração eletrônica para o estado fundamental do oxigênio ($Z = 8$). (b) Apresente os valores para o conjunto de números quânticos n , ℓ , m_ℓ e m_s para cada elétron no oxigênio.