

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
IQU-708 - QUÍMICA INORGÂNICA AVANÇADA
Prof. Roberto Faria

última atualização 02/09/2025

1ª Lista de Exercícios - Teoria Atômica e Termos Espectrais

ATENÇÃO: Nas provas não será permitido o uso de Tabela Periódica, *tablet*, celular e nem calculadora gráfica, somente calculadora com mostrador apenas numérico.

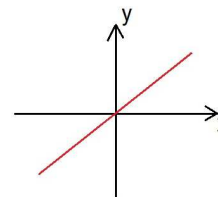
1) a) Defina e descreva o que é difração; b) Escreva as equações de Einstein e de Planck e deduza, a partir destas, a equação de De Broglie, explicando cada um dos seus termos; c) Descreva como é uma figura de difração, qual o arranjo experimental necessário para que seja obtida, qual a explicação para a sua formação e o que ela evidencia; d) Considerando que um feixe de elétrons forma uma figura de difração, o que isto evidencia sobre a natureza desta partícula?

2) Considere o experimento da fenda dupla de Young com luz. Se a distância entre as fendas for de 0,5 mm, a distância das fendas ao anteparo (detector) for de 5 m, qual a distância que deve ser observada entre os máximos de cada região iluminada se for usada luz verde monocromática com comprimento de onda de 500 nm? (Resp.: 0,5 cm)

3) A partir das expressões matemáticas das funções de onda dos orbitais atômicos, dadas a seguir, esboce o gráfico de cada uma dessas funções contra distância ao núcleo do átomo ao longo dos eixos (a) z; (b) x; (c) y; (d) no plano xy ao longo da direção a 45° e 225° (linha vermelha na figura abaixo) (Obs. 1: considere sempre as direções positivas e negativas dos eixos; Obs. 2: No caso dos orbitais s, mostre também o formato do orbital do ponto de vista de um diagrama de contorno que englobe, por exemplo, 99% da onda estacionária, indicando as regiões de fase positiva e negativa.):

$$\begin{aligned}\psi_{1,0,0} &= \psi(1s) = A_0 \exp(-r/a_0); \\ \psi_{2,0,0} &= \psi(2s) = A_1 (2 - (r/a_0)) \exp(-r/2a_0); \\ \psi_{3,0,0} &= \psi(3s) = A_2 (27 - 18(r/a_0) + 2(r/a_0)^2) \exp(-r/3a_0); \\ \psi_{2,1,0} &= \psi(2p_z) = A_3 (r/a_0) \exp(-r/2a_0) \cos \theta; \\ \psi_{2,1,\pm 1} &= \psi(2p_x) = A_4 (r/a_0) \exp(-r/2a_0) \sin \theta \cos \varphi; \\ \psi_{3,1,0} &= \psi(3p_z) = A_6 (6 - r/a_0)(r/a_0) \exp(-r/3a_0) \cos \theta; \\ \psi_{3,1,\pm 1} &= \psi(3p_x) = A_7 (6 - r/a_0)(r/a_0) \exp(-r/3a_0) \sin \theta \cos \varphi; \\ \psi_{3,2,0} &= \psi(3d_{z^2}) = A_8 (r/a_0)^2 (3\cos^2\theta - 1) \exp(-r/3a_0); \\ \psi_{3,2,\pm 1} &= \psi(3d_{xz}) = A_9 (r/a_0)^2 \exp(-r/3a_0) \sin \theta \cos \theta \cos \varphi; \\ \psi_{3,2,\pm 2} &= \psi(3d_{x^2-y^2}) = A_{10} (r/a_0)^2 \exp(-r/3a_0) \sin^2 \theta \cos 2\varphi;\end{aligned}$$

onde a_0 é o raio de Bohr e A_n é uma constante.



4) A partir das expressões matemáticas dos orbitais atômicos 2p para $m_l = 1$ e -1 para o átomo de hidrogênio, dadas a seguir, obtenha as expressões para os orbitais reais p_x e p_y . $\psi_{2,1,1} = A (r/a_0) \exp(-r/2a_0) (-x - iy)/r$; $\psi_{2,1,-1} = A (r/a_0) \exp(-r/2a_0) (x - iy)/r$, onde a_0 é o raio atômico de Bohr e A é uma constante.

5) Discuta a interpretação de Born de que o quadrado da função de onda que descreve um elétron pode ser tomada como a probabilidade de se encontrar o elétron num elemento de volume dv .

6) Utilizando o diagrama das energias dos orbitais $4d$ e $5s$ para elétrons com spin α e β (veja Figura ao final desta lista de exercícios, adaptada do artigo de Rich, R. L. & Suter, R. W. *J. Chem. Educ.* **1988**, 65(8), 702), dê a configuração eletrônica dos elementos de número atômico 39(Y) até 48(Cd).

7) Explique, com base nos diagramas de Rich e Suter, porque os elementos do primeiro período de transição perdem os dois elétrons $4s$ ao formarem íons M^{2+} .

8) Com base no ordenamento energético dos orbitais $6s$ e $5d$, explique a razão de ser das configurações eletrônicas dos elementos seguintes: a) ${}_{77}\text{Ir} = [\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^7$; b) ${}_{78}\text{Pt} = [\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^9$.

9) Com base no ordenamento energético dos orbitais $5d$ e $4f$, explique a razão de ser das configurações eletrônicas dos seguintes elementos: a) ${}_{63}\text{Eu} = [\text{Xe}]6s^2 4f^7$; b) ${}_{64}\text{Gd} = [\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^7$; c) ${}_{65}\text{Tb} = [\text{Xe}]6s^2 4f^9$; d) ${}_{58}\text{Ce} = [\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^1$.

10) Considere o espectro de emissão do hidrogênio e o modelo de acoplamento LS (Russell-Saunders):

a) construa um diagrama dos níveis de energia possíveis para o átomo de hidrogênio e rotule todos os níveis de energia com os seus respectivos termos espectroscópicos;

b) Indique neste diagrama as transições que correspondem à série de Lyman;

c) Construa um outro diagrama igual ao do item (a) e indique neste diagrama as transições correspondentes à primeira linha da série de Balmer, que na verdade se apresenta como uma linha quádrupla (656,270970; 656,272483; 656,277153; 656,285175 nm);

d) Consultando o site do NIST (<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> → LINES → Spectrum [H I] → “Retrieve Data”), indique os termos espectroscópicos envolvidos nas transições que produzem as linhas 93,074815048; 93,07482418; 93,0749 nm.

11) No espectro de emissão do lítio neutro observam-se séries de linhas, conforme indicado a seguir (são mostradas apenas as duas primeiras linhas das séries, exceto para a série *fundamental*):

série *sharp* (linhas duplas): (4971,665; 4971,748), (8126,232; 8126,453)

série *principal* (linhas duplas): (3232,633; 3232,643), (6707,775; 6707,926)

série *diffuse* (linhas triplas): (4602,831; 4602,898; 4602,902), (6103,542; 6103,654; 6103,667)

série *fundamental* (linhas triplas): (1870,301; 1870,311; 1870,314)

Explique como é possível haver duas séries de dupletos e duas de tripleto usando a linguagem dos termos espectroscópicos segundo o acoplamento LS para o átomo de Li que tem a configuração $1s^2 2s^1$ no estado fundamental. (Ajuda: considere apenas o elétron mais externo, como num átomo hidrogenóide, mas lembre que pelo fato do átomo ter mais elétrons que o H, os níveis dos orbitais s , p , d , f , etc. não são mais degenerados).

12) Faça um esboço do gráfico da primeira energia de ionização, E.I., contra n° atômico para os elementos de número atômico 3 ao 18 e explique: a) porque a energia de ionização do B é menor que o do Be; b) porque o E.I. do O é menor do que o do N; c) porque o E.I. do C é maior que o do B; d) porque o E.I. do Na é menor do que o do Li.

13) Considere os seguintes valores para a primeira energia de ionização, em eV, para os elementos dos grupos 15 e 16: N(14,53414), O(13,61806), P(10,48669), S(10,36001), As(9,8152), Se(9,75238), Sb(8,64), Te(9,0096), Bi(7,2855), Po(8,41671). Explique, de duas maneiras diferentes, a inversão da sequência a seguir, que ocorre a partir do par Te/Sb: $O < N$; $S < P$; $Se < As$; $Te > Sb$; $Po > Bi$. a) Utilizando o conceito de separação dos orbitais atômicos em dois níveis de energia, α e β , dependendo do spin do elétron; b) Utilizando os termos espectroscópicos para os estados de menor energia dos átomos, segundo o acoplamento Russell-Saunders (*LS*).

14) Considerando a afinidade ao elétron, A.E., de um elemento químico igual ao $-\Delta H$ do processo de adição de um elétron a esse elemento, em fase gasosa, explique de duas maneiras diferentes a sequência $N < P < As < Sb > Bi$. a) Utilizando o conceito de separação dos orbitais atômicos em dois níveis de energia, α e β , dependendo do spin do elétron; b) Utilizando os termos espectroscópicos, segundo o acoplamento Russell-Saunders (*LS*). Valores de ΔH em eV: N(0,07), P(-0,74651), As(-0,8140), Sb(-1,047418), Bi(-0,942).

15) Explique, de duas maneiras diferentes, a) utilizando o conceito de Rich e Suter que separa os orbitais atômicos em dois níveis de energia, α e β ; b) Utilizando os termos espectroscópicos dos átomos, segundo o acoplamento Russell-Saunders (*LS*): porque a Energia de Ionização dos metais alcalino-terrosos segue a sequência $Be > Mg > Ca > Sr > Ba < Ra$ (valores de ΔH em kJ/mol: 899,497; 737,750; 589,830; 549,468; 502,852; 509,338) e a Afinidade ao Elétron segue a sequência $Be < Mg < Ca < Sr < Ba$ (valores de ΔH em kJ/mol: 31,2; 14; -2,37; -5,03; -13,95).

16) Considere os valores para a primeira energia de ionização, em kJ/mol, para os elementos mais pesados (quinto e sexto períodos da Tabela Periódica) dos grupos 13 ao 17: $_{49}\text{In}(558,299)$, $_{81}\text{Tl}(589,360)$, $_{50}\text{Sn}(708,570)$, $_{82}\text{Pb}(715,60)$, $_{51}\text{Sb}(834)$, $_{83}\text{Bi}(702,94)$, $_{52}\text{Te}(869,29)$, $_{84}\text{Po}(812,089)$, $_{53}\text{I}(1008,393)$, $_{85}\text{At}(890)$. a) Explique, utilizando tanto o conceito de Rich e Suter que separa os orbitais atômicos em dois níveis de energia, α e β , quanto pelos termos espectroscópicos dos átomos, segundo o acoplamento Russell-Saunders (*LS*), porque para os grupos 13 e 14 o elemento mais pesado tem energia de ionização maior; b) Da mesma forma que no item a, explique porque para os grupos 15 a 17 o elemento mais pesado tem energia de ionização menor.

17) Considerando que o $_{29}\text{Cu}$ pode ter uma das seguintes configurações eletrônicas, $4s^2 3d^9$ ou $4s^1 3d^{10}$, com base no acoplamento *LS*, qual a configuração eletrônica deste elemento, sabendo que o termo de menor energia é um singlete.

18) Considerando que o $_{21}\text{Sc}$ pode ter uma das seguintes configurações eletrônicas, $4s^2 4p^1$, $4s^2 3d^1$, $4s^1 3d^2$ ou $4s^0 3d^3$, com base no acoplamento *LS*, qual a configuração eletrônica deste elemento, sabendo que o termo de menor energia é um dubleto.

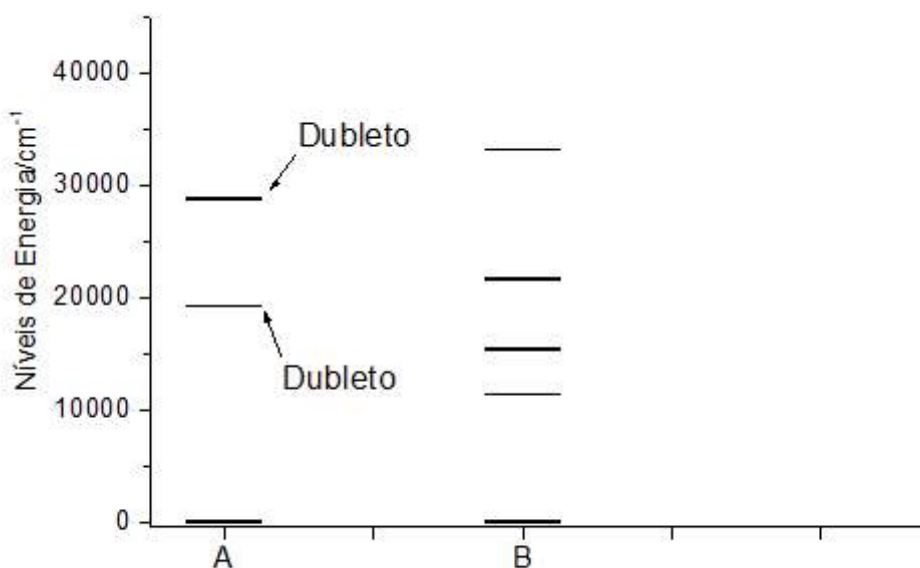
19) Supondo que o Sc^+ possa ter uma das seguintes configurações eletrônicas, $4s^2 3p^6$, $4s^1 3p^6 3d^1$, ou $3p^6 3d^2$, determine os termos espectroscópicos segundo o acoplamento *LS* para estas configurações eletrônicas. Sabendo que os quatro primeiros termos espectroscópicos determinados experimentalmente, em ordem crescente de energia, são $^3\text{D}_{1,2,3} < ^1\text{D}_2 < ^3\text{F}_{2,3,4} < ^1\text{D}_2$, determine qual a configuração eletrônica do Sc^+ , $4s^2 3p^6$, $4s^1 3p^6 3d^1$ ou $3p^6 3d^2$.

20) Considerando a configuração eletrônica do estado excitado $2s^2 2p^1 4f^1$ do carbono, determine os termos segundo o acoplamento JK para o caso em que o $J_{\text{caroço}}$ é igual a $3/2$.

21) Utilizando as linhas de raios X dos elementos de número atômico 10 a 92 disponíveis na página eletrônica sob a forma de planilha, faça um gráfico da raiz quadrada do valor de energia das linhas de raios X contra o número atômico e verifique o comportamento linear. Como se pode explicar este comportamento linear? Faça um ajuste linear utilizando os dados para os elementos mais leves, $Z = 10$ até $Z = 50$. Prolongue a reta obtida até $Z = 82$ e observe que ocorre um pequeno desvio da linearidade para os elementos mais pesados. Explique este desvio.

22) Utilizando a linguagem dos termos espectroscópicos segundo o acoplamento LS , explique porque o espectro de emissão de raios X do $_{56}\text{Ba}$ apresenta duas linhas K_α (31816,615 eV; 32193,262 eV) e quatro linhas K_β (36303,35 eV; 36377,445 eV; 36643,2 eV; 36666,0 eV).

23) No gráfico abaixo, são apresentados os diferentes níveis de energia para os átomos de nitrogênio e bismuto, ambos com configuração eletrônica p^3 . a) Determine todos os termos espectroscópicos para esta configuração segundo os acoplamentos LS e jj . b) Faça a correlação entre os átomos A e B com o N e o Bi, e atribua para cada nível de energia os termos espectroscópicos correspondentes. Justifique as suas atribuições.



Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd

