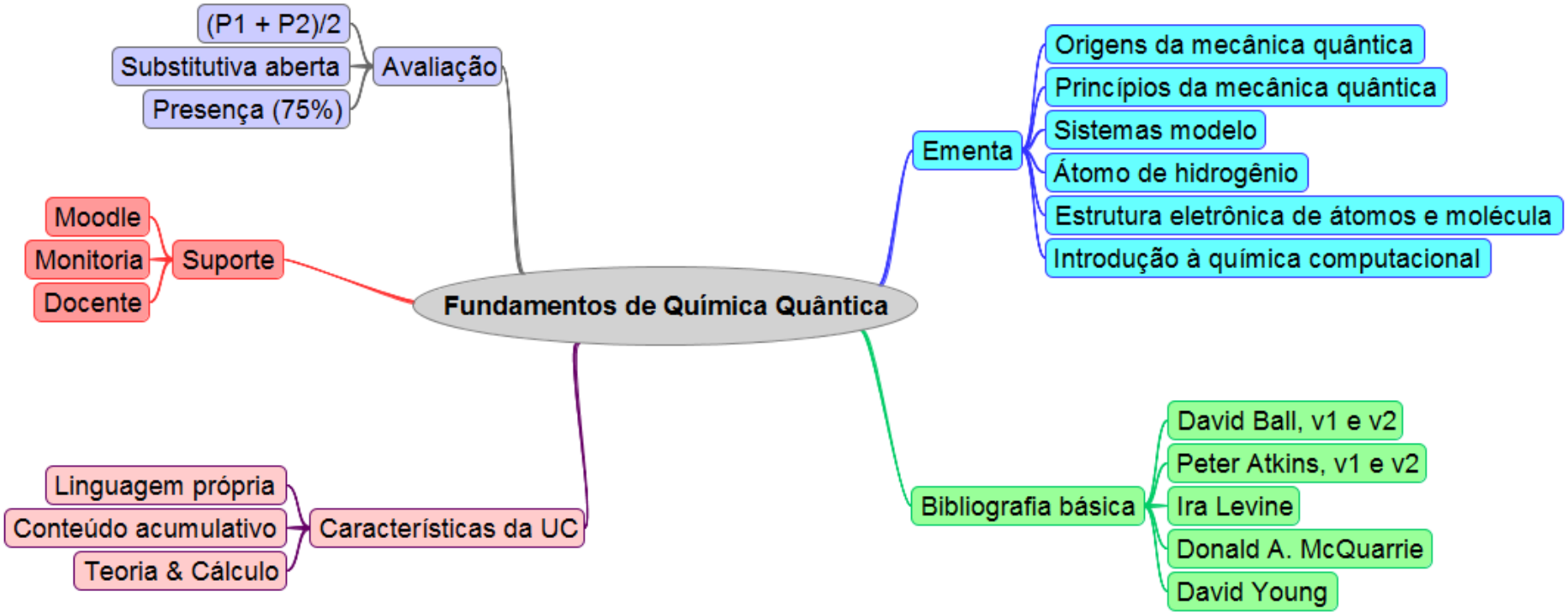
FUNDAMENTOS DE QUÍMICA QUÂNTICA

FABRICIO R. SENSATO

Semana 2 (02/março/2015) 1º Sem/2015

Fundamentos de Química Quântica



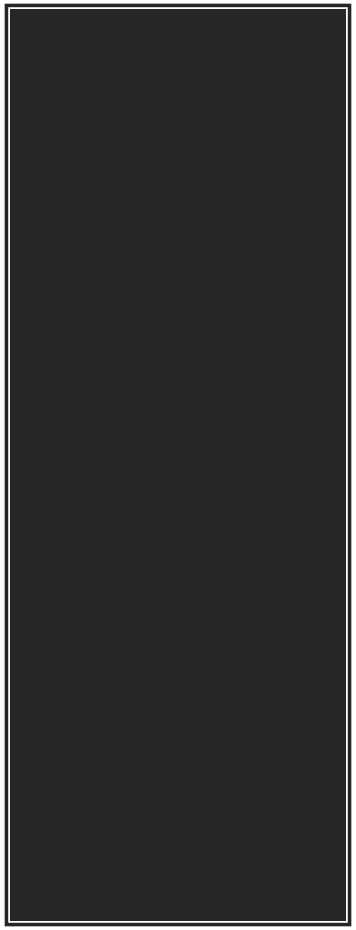
Bibliografia básica

- BALL, D.W., **Físico-química**, Thomson Pioneira, 1ed. v.1 2005
- ATKINS, P.W.; PAULA, Julio de, **Físico-quimica**, LTC, 8ed. v.1 2008
- LEVINE, I.N., **Quantum Chemistry**, Prentice Hall, 6ed. 2008
- MCQUARRIE, D.A.; SIMON, J.D., **Physical Chemistry: a molecular approach**, University Science Books, 1ed. 1997

Bibliografia Complementar

- LOWE, JOHN P. **Quantum chemistry**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1993. 711p.
- CASTELLAN, G.W. Physical Chemistry. 3. ed. New York: Addison-Wesley, 1983. 1038 p.
- HOLLAUER, Eduardo. **Química quântica**. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 474p.
- ATKINS, PETER W. **Quanta**: a handbook of concepts. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1991. 434p.

Moodle



- Fundamentos de Química Quântica – 1º Semestre 2015
- Código de Inscrição:

Avaliação acadêmica

Sobre a avaliação acadêmica
"Art. 90. As formas de avaliação da aprendizagem, definidas no plano de ensino da UC, devem ser comunicadas aos estudantes pelo docente responsável quando do início da mesma.
Art. 91. Nos casos de UC cujo aproveitamento é definido por nota, além de cumprir a frequência mínima, os estudantes que obtiverem:
I - nota inferior a 3,0 (três) estarão reprovados, sem direito a Exame;
II - nota entre 3,0 (três) e 5,9 (cinco inteiros e nove décimos) terão que se submeter a Exame;
III - nota igual ou maior que 6,0 (seis) estarão automaticamente aprovados.
Art. 92. No caso de o estudante realizar Exame, a nota final para sua aprovação na UC deverá ser igual ou maior a 6,0 (seis) e seu cálculo obedecerá a seguinte fórmula:
Nota final = (Média da UC + Nota do Exame) /2

Fonte: Secretaria acadêmica

Datas

- 27/04 P1
- 29/06 P2
- 30/06 SUB
- 06/07 Exame

- 20 e 21/04 dias não letivos
- 08 e 09/06 aulas suspensas

Atestados

- Atestados serão aceitos apenas nos casos previstos por lei

- **Decreto-Lei 1.044/69** - doenças infecto-contagiosas ou outra que exija superior a 15 dias ininterruptos
- **Lei 6.202/75** - amparo a gestação e parto
- **Decreto-Lei 715/69** - relativo à prestação do serviço militar
- **Lei 9.615/98** - participação do aluno em competições esportivas internacionais de cunho oficial representando o País
- **Lei 5.869/73** - convocação para audiência judicial

Química Quântica

Reducionismo

- Estudo do comportamento da matéria (propriedades estruturais, eletrônicas e reatividade química) sob a perspectiva das partículas elementares

Química Quântica e Química Computacional

Aplicações

- Cálculo de propriedades termodinâmicas (entropia, entalpia, energia livre, capacidade calorífica
- Cálculo de estruturas e propriedades moleculares (comprimentos e ângulos de ligação, barreiras de rotação, aromaticidade, momentos de dipolo)
- Reatividade química: parâmetros termodinâmicos, cinéticos (estados de transição); mecanismo molecular de reação, descritores da reatividade química
- Interpretação de espectros moleculares (IR, UV, RMN)
- Interações intermoleculares (enzima-substratos)
- Efeitos de solvatação
- Etc …

Prêmio Nobel de Química 2013

09/10/2013 06h57 - Atualizado em 09/10/2013 15h14

Trio leva Nobel de Química de 2013 por modelos de sistemas complexos

Karplus, Levitt e Warshel criaram as bases de modelos de computador. Graças a eles, tornou-se possível prever processos químicos elaborados.

Do G1, em São Paulo

60 comentários Tweetar 39 Recomendar 1,9 mil



Da esquerda para a direita, Martin Karplus, Michael Levitt e Arieh Warshel (Foto: AFP PHOTO / TT NEWS AGENCY / CLAUDIO BRESCIANI)

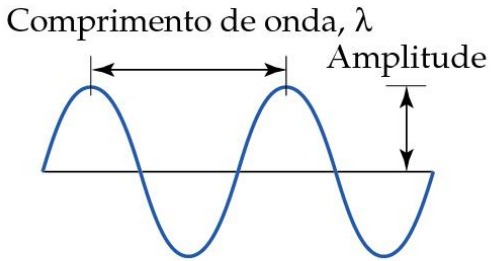
Origens da teoria quântica

- Falhas e dificuldades da mecânica clássica na interpretação de experimentos
  - Emissão do corpo negro
  - Capacidade calorífica
  - Efeito fotoelétrico
  - A natureza da luz
  - Espectros atômicos
  - Estabilidade do atômo de hidrogênio

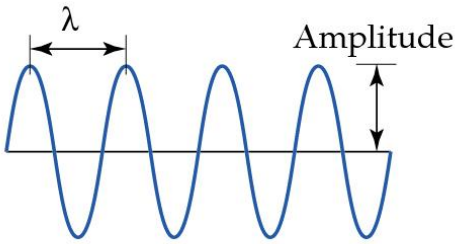
A teoria clássica da radiação

REVISÃO

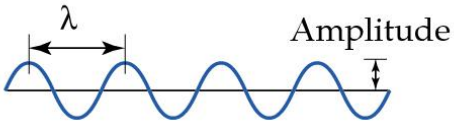
- Natureza ondulatória da luz



(a) Dois ciclos completos de comprimento de onda λ



(b) Metade do comprimento de onda em (a); freqüência duas vezes maior que a do item (a)



(c) Mesma freqüência de (b), amplitude menor

A teoria clássica da radiação

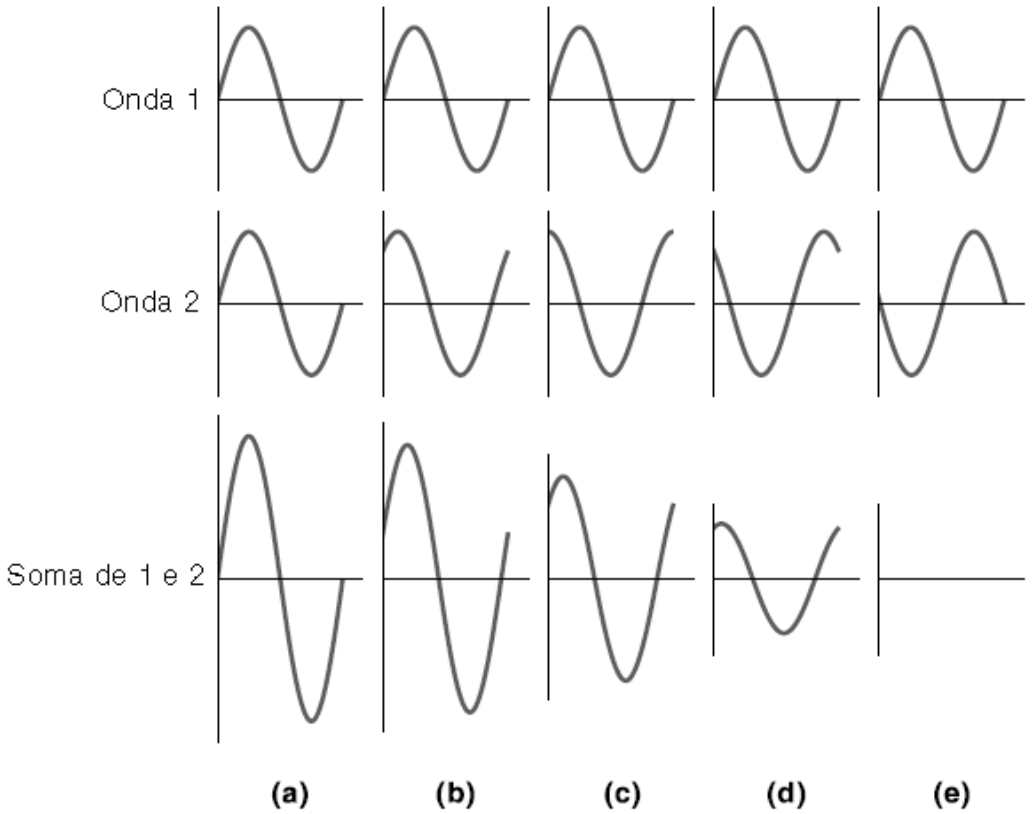
REVISÃO

- Natureza ondulatória da luz
  - λ = comprimento de onda (distância entre os picos vizinhos da onda)
  - ν = frequência (número de vezes por segundo em que seu deslocamento em um ponto fixo retorna ao seu valor original)
  - $\tilde{\nu}$ = número de onda (ni til)

$$\lambda\nu = c \qquad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

O fenômeno de interferência e a teoria ondulatória da luz (1)

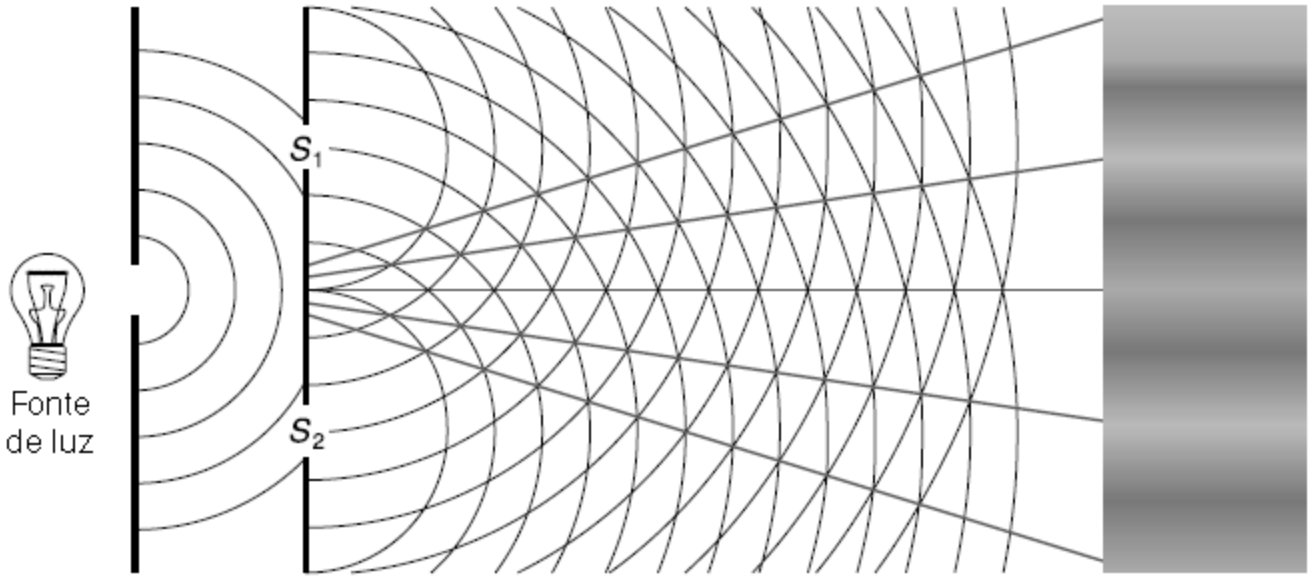
Interferência construtiva e destrutiva: (a) duas ondas completamente em fase, (b)-(d) duas ondas parcialmente fora de fase; (e) duas ondas completamente fora de fase



Fonte (figura): CHANG, Raymond . **Físico-química**: para as ciências químicas e biológicas. 3. ed. Porto Alegre: AMGH, 2010. v. 2

O fenômeno de interferência e a teoria ondulatória da luz (2)

O fenômeno de interferência é uma demonstração convincente da teoria ondulatória da luz



Fonte (figura): CHANG, Raymond . **Físico-química**: para as ciências químicas e biológicas. 3. ed. Porto Alegre: AMGH, 2010. v. 2

A teoria clássica da radiação

- Espectro eletromagnético

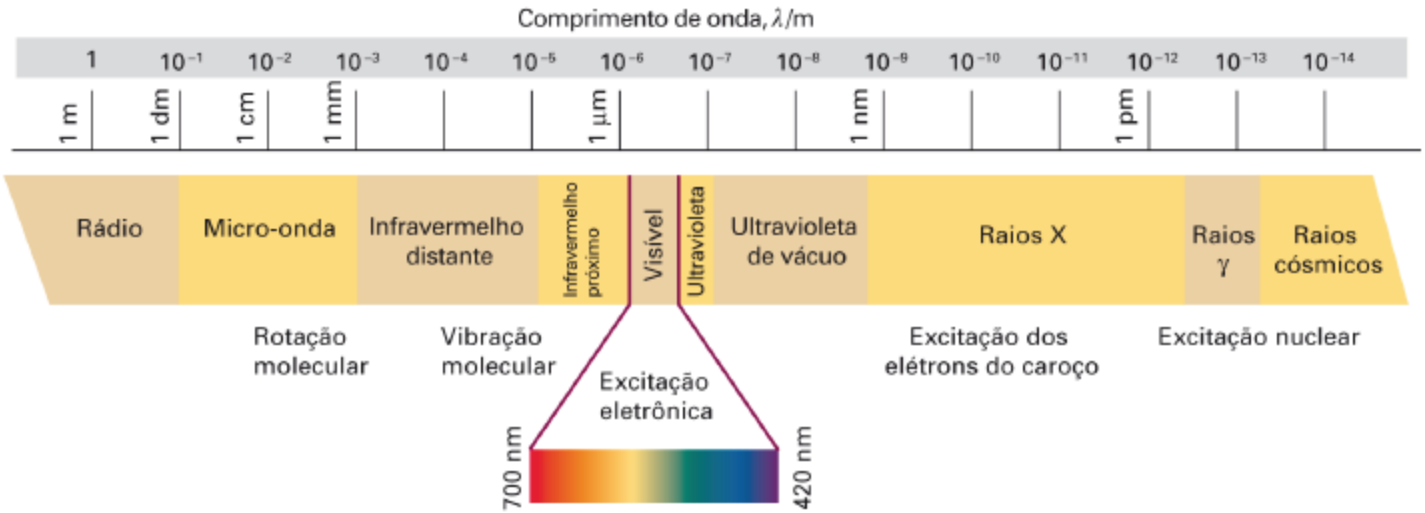


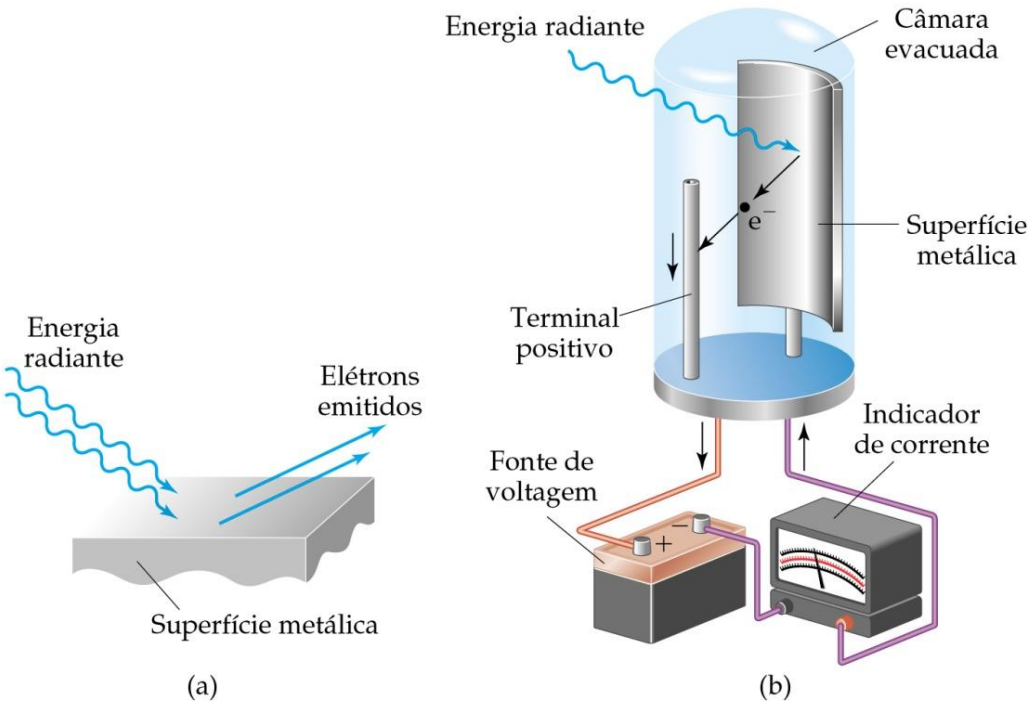
Fig. 7.2 O espectro eletromagnético e a classificação das regiões espectrais.

Fonte (figura): ATKINS, Peter W.; PAULA, Julio de. **Atkins**: físico-química. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012 v. 1

O efeito fotoelétrico, a energia quantizada da luz e sua natureza corpuscular

Albert Einstein, 1905

► Emissão de elétrons de uma superfície metálica pela incidência de luz



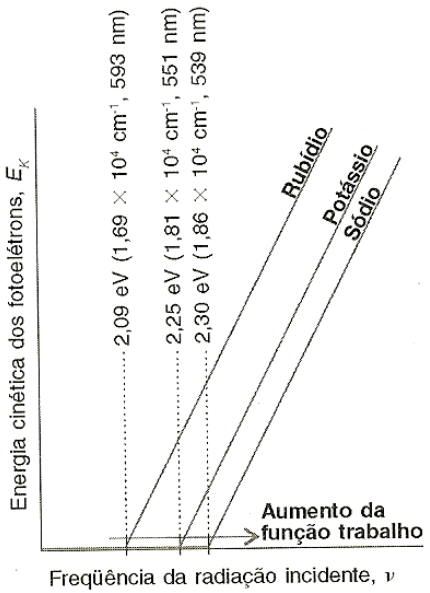
Fonte (figura): BROWN, Theodore L.; LEMAY Jr, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E.; BURDGE, Julia R. **Química**: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972p.

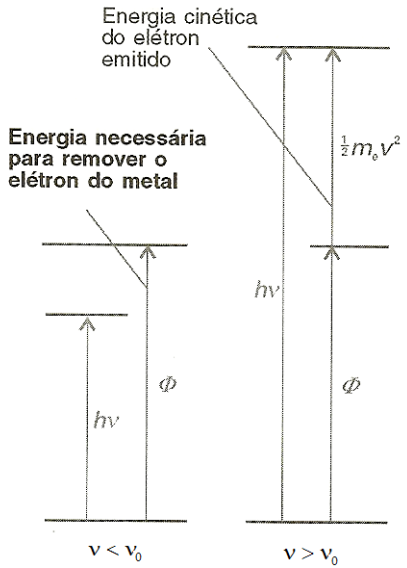
Efeito fotoelétrico: observações experimentais e a interpretação corpuscular da luz

►Nenhum elétron é emitido a menos que a frequência da luz seja maior que um determinado valor crítico, ν_0

► A energia cinética dos elétrons ejetados aumenta com o aumento da frequência, mas é independente da intensidade da radiação

► Mesmo em intensidades muito baixas de luz incidente, os elétrons são emitidos imediatamente depois da iluminação, desde $\nu > \nu_0$





$$E_{luz} = h\nu$$

$$h\nu = \Phi + \frac{1}{2}mv^2$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \Phi$$

$h\nu$ = fóton de energia $h\nu$

Φ = função trabalho

Fonte: ATKINS, Peter W.; PAULA, Julio de. **Atkins**: físico-química. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 1

Avaliação do número de fótons

Exercício

Calcule o número de fótons emitidos por uma lâmpada amarela de 100 W, em 1,0 s. Considere o comprimento de onda da luz amarela como 560 nm e admita que a eficiência seja de 100 %.

($h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ Js)

R: $2{,}8 \times 10^{20}$

Fonte: ATKINS, Peter W.; PAULA, Julio de. **Atkins**: físico-química. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 1

FUNDAMENTOS DE QUÍMICA QUÂNTICA

FABRICIO R. SENSATO

Semana 2 (03/março/2015) 1º Sem/2015

Efeito fotoelétrico

Exercício

Funções trabalho, Φ, geralmente são apresentadas em unidades de elétron volts (1 eV = $1{,}602177 \times 10^{-19}$J). Qual a velocidade de um elétron emitido por Li (Φ = 2,90 eV) quando absorve luz com frequência de $4{,}77 \times 10^{15}\ s^{-1}$? ($m_e = 9{,}109 \times 10^{-31}$ kg; 1J = $1 kgm^2s^{-2}$)

R: $2{,}43 \times 10^6$ m/s

Fonte (exercício): BALL, David W. **Físico-química**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. v. 1

Estimativa do valor de *h*

Exercício

Calcule o valor da constante de Planck a partir das energias cinéticas que são vistas a seguir. Cada uma das energias dos elétrons emitidos está associada a um comprimento de onda de radiação que foi utilizado para a irradiação dos elétrons

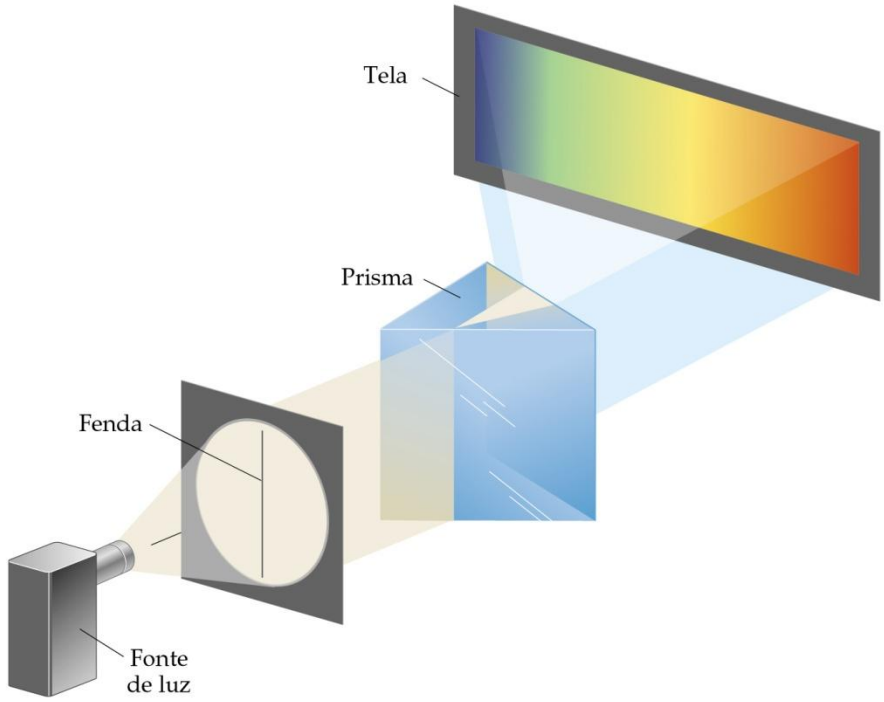
λ_i/nm	320	330	345	360	385
E_K/eV	1,17	1,05	0,885	0,735	0,511

Fonte: ATKINS, Peter W.; PAULA, Julio de. **Atkins**: físico-química. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 1

Espectroscopia

Revisão

Espectro contínuo



Espectros eletrônicos

► Manifestações mais significativas da quantização de energia vêm da espectroscopia

► O registro da intensidade da luz transmitida ou espalhada por um átomo ou molécula em função de ν, λ ou $\tilde{\nu}$ é chamado espectro

► Característica evidente dos espectros é o fato de a radiação ser emitida (ou absorvida) num conjunto discreto de frequências

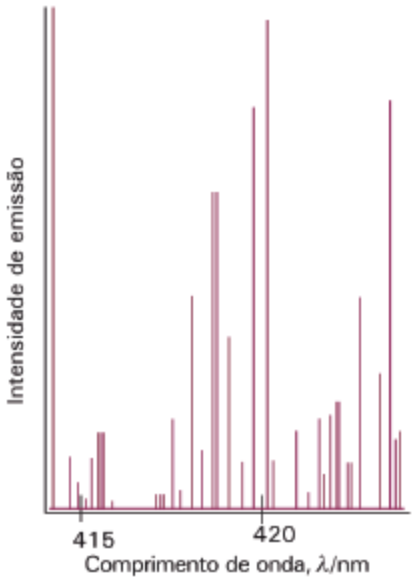
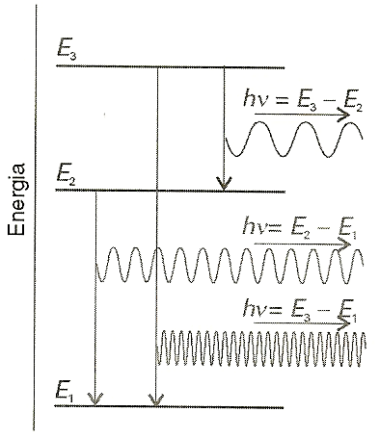


Fig. 7.10 Uma região do espectro da radiação emitida pelos átomos de ferro excitados consiste em um conjunto de radiações com comprimentos de onda (ou frequências) discretos.

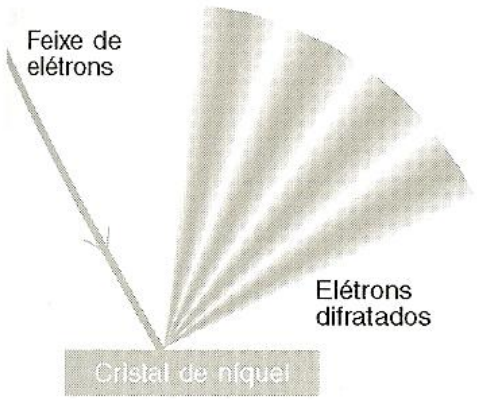


$$\Delta E = h\nu$$

Fonte (Figura) : ATKINS, Peter W.; PAULA, Julio de. **Atkins**: físico-química. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012, v. 1

A natureza ondulatória do elétron a relação de de Broglie

Abordagem experimental: difração de elétrons. A difração é um fenômenno ondulatório



Fonte (figura): ATKINS, Peter W.; PAULA, Julio de. **Atkins**: físico-química. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 1

A relação de de Broglie

Os corpos macroscópicos têm momentos tão grandes que os seus comprimentos de onda são imperceptivelmente pequenos, e as propriedades ondulatórias que possuem não podem ser observadas

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

- Na escala atômica, os conceitos de partícula e de onda se unificam, e as partículas exibem características de ondas, e estas, as de partículas
- O comprimento de onda de uma partícula é inversamente proporcional ao seu momento, p (= mv)

Dualidade partícula-onda

Exercício

Calcule o comprimento de onda de (a) um nêutron com a energia cinética de translação igual a kT a 300 K; (b) uma bola de tênis de massa igual a 57 g se deslocando a 80 km/h ($k = 1{,}38066 \times 10^{-23}$ J/K; $m_{nêutron}$: $1{,}674929 \times 10^{-27}$kg).

R: a) 178 pm; b) $5{,}2 \times 10^{-34}$m

Fonte (exercício) : ATKINS, Peter W.; PAULA, Julio de. **Atkins**: físico-química. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 1

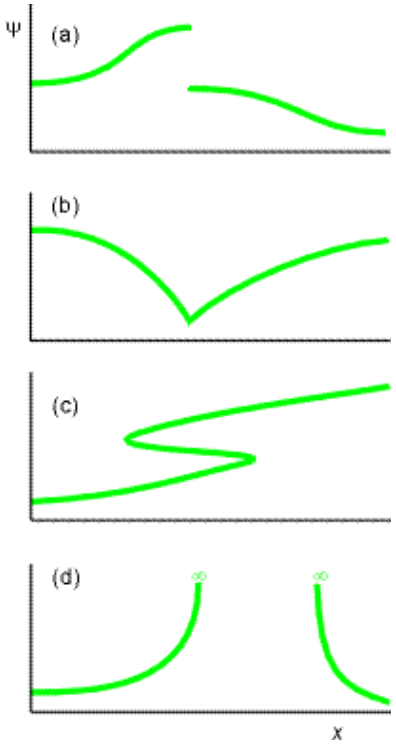
A mecanica quântica e a função de onda, ψ

- A mecânica quântica leva em conta a dualidade onda-partícula e a existencia da quantização, admitindo que em lugar de se deslocar ao longo de uma trajetória perfeitamente definida, uma partícula se distribui através do espaço como uma onda, cuja representação matemática é denominada função de onda, ψ (psi)
- A função de onda contém toda informação sobre a dinâmica do sistema que ela descreve

Requisitos de uma função de onda

- ► A função de onda deve ser unívoca (ter um só valor em cada ponto do espaço)
- ► Ser contínua
- ► Ter derivada primeira contínua
- ► Ser finita em todos os pontos de seu domínio (ser quadraticamente integrável)

Funções de onda inaceitáveis



Fonte (figura): ATKINS, Peter W. **Atkins**: Physical Chemistry. 6. ed. Oxford: Oxford Univerrsity Press, 1998. CD-ROM

São funções de onda aceitáveis?

Exercício

a) $f(x) = x^2 + 1$, onde x pode ter qualquer valor

b) $f(x) = \pm\sqrt{x},\ x \geq 0$

c) $\Psi = \text{sen}\,\frac{x}{2}, -\frac{\pi}{2} \leq \frac{\pi}{2}$

d) $\Psi = \frac{1}{4-x}, 0 \leq x \leq 10$

e) $\Psi = \frac{1}{4-x}, 0 \leq x \leq 3$

Fonte (exercício): BALL, David W. **Físico-química**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. v. 1

Observáveis (ω) e operadores (Ω)

►Observáveis são propriedades mensuráveis do sistema (energia, momento linear, momento de dipolo elétrico, etc)

► Operador: símbolo da operação matemática que deve ser efetuada sobre a função de onda

- Para se determinar o valor de uma observável, ω, temos de realizar alguma operação matemática sobre a função de onda; esta operação matemática é representada por um operador, Ω

Operação com operadores

- Escreva a operação matemática completa e avalie a expressão para cada uma das seguintes combinações de operadores e funções

$$\hat{O} = \frac{d}{dx} \qquad \hat{B} = \frac{d^2}{dx^2} \qquad \hat{S} = \exp(\quad) \quad [= 2{,}7182818^{()}]$$

$$\psi_1 = 2x + 4 \qquad \psi_2 = -3 \qquad \psi_3 = sen\, 4x$$

$a)\ \hat{S}\psi_2$

$b)\ \hat{O}\psi_1$

$c)\ \hat{B}\psi_3$

Fonte (exercício): BALL, David W. **Físico-química**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. v. 1