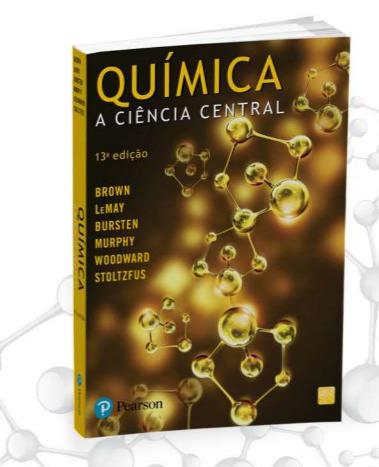
Capítulo 6
Estrutura
eletrônica dos
átomos



#### Natureza ondulatória da luz

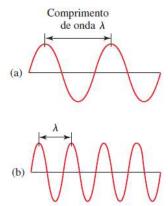


- A luz que vemos com nossos olhos, ou seja, a luz visível, é um tipo de radiação eletromagnética. Existem muitos tipos de radiação eletromagnética além da luz visível, mas todos compartilham certas características fundamentais.
- Todos os tipos de radiação eletromagnética atravessam o vácuo a 2,998 X 10<sup>8</sup> m/s,
   a velocidade da luz. Todos também têm características ondulatórias semelhantes
   às das ondas que se deslocam na água.
- Uma onda é periódica. Isso significa que um padrão de picos e vales se repete em intervalos regulares. A distância entre dois picos adjacentes (ou entre dois vales adjacentes) é chamada de **comprimento de onda**. O número de comprimentos de onda completos, ou ciclos, que passam por um determinado ponto a cada segundo representa a **frequência da onda**.

#### Natureza ondulatória da luz



 Assim, podemos atribuir uma frequência e um comprimento de onda a ondas eletromagnéticas.



**Figura 6.3 Ondas eletromagnéticas.** Assim como as ondas de água, a radiação eletromagnética pode ser caracterizada por um comprimento de onda. Observe que, quanto mais curto o comprimento de onda, λ, maior a frequência, ν. O comprimento de onda em (**b**) é metade do tamanho de (**a**), e a frequência da onda em (**b**) é, consequentemente, duas vezes maior que em (**a**).

#### Natureza ondulatória da luz



 Toda radiação eletromagnética se move com a mesma velocidade, ou seja, na velocidade da luz. Assim, comprimento de onda (λ) e a frequência da radiação (ν) eletromagnética estão sempre relacionados de um modo inverso.

$$\lambda \nu = c$$

• O **espectro eletromagnético** mostra os vários tipos de radiação eletromagnética dispostos em ordem crescente de comprimento de onda.

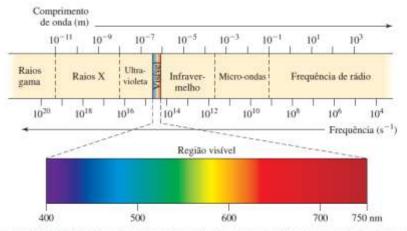


Figura 6.4 Espectro eletromagnético. Comprimentos de onda no espectro vão de raios gama muito curtos a ondas de rádio muito longas

### Energia quantizada e fótons



- Três eventos são particularmente úteis para entendermos como a radiação eletromagnética e os átomos interagem:
  - a emissão de luz de objetos quentes (conhecida como radiação de corpo negro);
  - a emissão de elétrons por superfícies metálicas nos quais a luz incide (o efeito fotoelétrico);
  - a emissão de luz por átomos de gases eletronicamente excitados (espectros de emissão).

### Energia quantizada e fótons



 Quando sólidos são aquecidos, eles emitem radiação. De acordo com o físico alemão Max Planck, a energia pode ser liberada ou absorvida por átomos apenas em "porções" discretas múltiplas de uma quantidade mínima, o quantum (que significa "quantidade fixa").

$$E = h\nu$$

- A constante h é chamada de **constante de Planck** e tem o valor de 6,626 X 10<sup>-34</sup> joules-segundo (J-s).
- Como a energia pode ser liberada somente em quantidades específicas, dizemos que as energias permitidas são quantizadas. As regras de Planck sobre o ganho ou a perda de energia são sempre as mesmas se estivermos lidando com objetos do cotidiano ou submicroscópicos.

### Energia quantizada e fótons



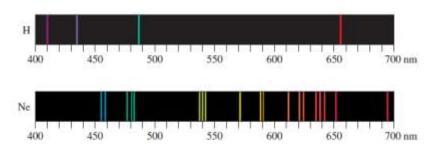
- Albert Einstein recorreu à teoria de Planck para explicar o efeito fotoelétrico. Uma luz incidindo em uma superfície de metal limpa provoca a emissão de elétrons dessa superfície. É necessária uma frequência mínima de luz, específica para cada metal, para que ocorra a emissão de elétrons.
- Einstein assumiu que a energia radiante que atinge a superfície metálica se comporta como um fluxo de pequenos pacotes de energia. Cada pacote, semelhante a uma "partícula" de energia, é chamado de **fóton**.
- Sob determinadas condições, os fótons que atingem uma superfície metálica podem transferir certa quantidade de energia para que elétrons possam vencer as forças atrativas que os prendem ao metal.



- Uma fonte específica de energia radiante pode emitir um único comprimento de onda, como a luz de um laser. A radiação com um único comprimento de onda é monocromática.
- Já fontes de radiação mais comuns, como as lâmpadas e as estrelas, produzem radiação com diferentes comprimentos de onda e são *policromáticas*. Um **espectro** é produzido quando a radiação proveniente de tais fontes é separada nos comprimentos de onda que a constituem. O arco-íris de cores resultante desse processo, que contém luz com todos os comprimentos de onda, é chamado de **espectro contínuo**.



- Quando uma alta voltagem é aplicada a tubos com diferentes gases sob pressão reduzida, os gases emitem diferentes colorações da luz. Quando a luz proveniente de tais tubos atravessa um prisma, o espectro resultante consiste de apenas alguns comprimentos de onda.
- Cada linha colorida nesses espectros corresponde à luz com um dado comprimento de onda. Um espectro formado por radiação com apenas alguns comprimentos de onda específicos é chamado de espectro de linha.





- Para explicar o espectro de linha do hidrogênio, Bohr assumiu que os elétrons, nos átomos de hidrogênio, movem-se em órbitas circulares em torno do núcleo. Ele fundamentou seu modelo em três postulados:
  - 1. Apenas órbitas com certos raios, correspondentes a energias específicas, são permitidas ao elétron em um átomo de hidrogênio.
  - 2. Um elétron em tal órbita encontra-se em um estado de energia "permitido".
  - 3. A energia é emitida ou absorvida pelo elétron apenas quando o elétron muda de um estado de energia permitido para outro. Essa energia é emitida ou absorvida na forma de um fóton com energia dada por E = h v.



• Bohr calculou as energias correspondentes às órbitas permitidas para o elétron no átomo de hidrogênio.

$$E = (-hcR_{\rm H}) \left(\frac{1}{n^2}\right) = (-2.18 \times 10^{-18} \,\mathrm{J}) \left(\frac{1}{n^2}\right)$$

- em que h, c e RH são a constante de Planck, a velocidade da luz e a constante de Rydberg, respectivamente. A constante de Rydberg resulta da equação de Rydberg, que permite o cálculo dos comprimentos de onda de todas as linhas espectrais do hidrogênio.
- O número n, que pode apresentar valores inteiros, é chamado de **número quântico principal**. Cada órbita permitida corresponde a um valor diferente de n.



• O estado de energia mais baixo (n = 1) é chamado de **estado fundamental** do átomo. Quando o elétron está em um estado de energia maior (n = 2 ou maior), fala-se que o átomo está em um **estado excitado**.

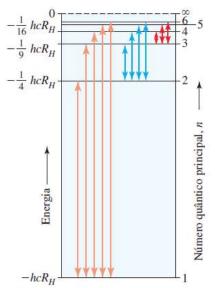


Figura 6.12 Níveis de energia do átomo de hidrogênio com base no modelo de Bohr. As setas são referentes às transições de elétrons de um estado de energia permitido para outro. Os estados exibidos vão de n = 1 a n = 6. Já  $n = \infty$  refere-se ao estado em que a energia, E, é igual a zero.



• Em seu terceiro postulado, Bohr partiu do princípio de que o elétron pode "pular" de uma órbita permitida para outra, absorvendo ou emitindo fótons cuja energia radiante corresponde exatamente à diferença de energia entre as duas órbitas.

$$\Delta E = E_{\rm f} - E_{\rm i} = (-2.18 \times 10^{-18} \,\text{J}) \left(\frac{1}{n_{\rm f}^2} - \frac{1}{n_{\rm i}^2}\right)$$

• A energia do fóton ( $E_{fóton}$ ) deve ser igual à diferença de energia entre os dois estados ( $\Delta E$ ).

 $\Delta E > 0$  ( $n_f > n_i$ ): fóton absorvido com  $E_{fóton} = h\nu = \Delta E$ 

 $\Delta E < 0$  ( $n_f < n_i$ ): fóton emitido com  $E_{fóton} = h\nu = -\Delta E$ 



- Embora o modelo de Bohr explique o espectro de linha do átomo de hidrogênio, o modelo não explica: o espectro de átomos polieletrônicos como o hélio; e por que o elétron, de carga negativa, não se choca com o núcleo, de carga positiva. Além disso, há ainda um problema na descrição do elétron como uma pequena partícula que circunda o núcleo. Mas duas ideias importantes foram introduzidas por esse modelo:
  - Os elétrons são encontrados apenas em certos níveis discretos de energia, descritos por números quânticos.
  - 2. Há energia envolvida na transição de um elétron de um nível para o outro.

# Comportamento ondulatório da matéria



- Louis de Broglie colocou a seguinte questão em sua tese de doutorado: se a energia radiante, em condições adequadas, se comportava como um feixe de partículas (fótons), a matéria poderia, também em condições adequadas, apresentar as propriedades de uma onda?
- Ele sugeriu que um elétron que se movimenta em torno do núcleo de um átomo apresenta o comportamento de uma onda e, portanto, tem um comprimento de onda associado ao seu movimento.

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

 De Broglie usou o termo ondas de matéria para descrever as características ondulatórias das partículas, demonstradas experimentalmente mais tarde por meio da difração dos elétrons.

# Comportamento ondulatório da matéria



- Ao aplicar as equações da física clássica, podemos calcular, com grande precisão, a posição, a direção do movimento e a velocidade em qualquer instante de uma bola. No entanto, podemos fazer isso com um elétron, que apresenta propriedades ondulatórias?
- O físico alemão Werner Heisenberg propôs que a natureza dual da matéria limita a precisão com que podemos determinar a posição e o momento de um objeto em um dado instante. A limitação torna-se significativa somente quando lidamos com a matéria em nível subatômico. A esse princípio Heisenberg deu o nome de princípio da incerteza. Matematicamente:

$$\Delta x \cdot \Delta (mv) \ge \frac{h}{4\pi}$$



- A hipótese de De Broglie e o princípio da incerteza de Heisenberg abriram caminho para uma teoria nova e mais abrangente sobre a estrutura atômica. Em 1926, o físico austríaco Erwin Schrödinger propôs uma equação, agora conhecida como equação de onda de Schrödinger, que incorpora tanto o comportamento ondulatório quanto o de partícula do elétron. Surgiu a mecânica quântica ou mecânica ondulatória.
- Schrödinger tratou o elétron de um átomo de hidrogênio como se ele fosse a onda em uma corda de violão quando tocada, como uma onda estacionária.
- A resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio conduz a uma série de funções matemáticas chamadas **funções de onda** ( $\psi$ ), que descrevem o elétron no átomo.



• De acordo com o princípio da incerteza, não podemos esperar que a localização exata de um dado elétron em torno do núcleo seja especificada. Em vez disso, devemos nos contentar com uma espécie de conhecimento estatístico, com probabilidades de se encontrar um elétron em determinado local. O quadrado da função de onda ( $\psi^2$ ), denominado **densidade de probabilidade** ou **densidade** eletrônica, representa justamente isso.

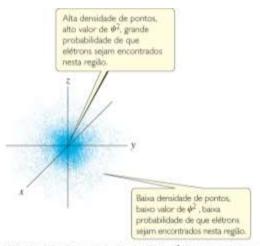


Figura 6.17 Distribuição de densidade eletrônica. Representação da probabilidade, φ², de localizar o elétron em um átomo de hidrogênio no seu estado fundamental. A origem do sistema de coordenadas está no núcleo.



- A resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio produz um conjunto de funções de onda, chamadas de orbitais. Cada orbital tem forma e energia características, e nada tem a ver com órbita.
- O modelo de Bohr introduziu um único número quântico, n, para descrever uma órbita. O modelo da mecânica quântica utiliza três números quânticos, n, l e m<sub>l</sub>, que resultam, naturalmente, da matemática que descreve um orbital.
  - 1. O número quântico principal, n, pode ter valores positivos inteiros 1, 2, 3, ...
  - 2. O segundo número quântico o número quântico do momento angular, I pode ter valores inteiros de 0 a (n 1) para cada valor de n. Esse número quântico define o formato do orbital.
  - O número quântico magnético, m<sub>I</sub>, pode ter valores inteiros entre –l e l, incluindo zero.
     Esse número quântico descreve a orientação do orbital no espaço.



• O conjunto de orbitais com o mesmo valor de n é chamado de **camada eletrônica**. O conjunto de orbitais com os mesmos valores de n e l é denominado **subcamada**. A camada com número quântico principal n é formada por, exatamente, n subcamadas. Cada subcamada é formada por um número específico de orbitais. O número total de orbitais em uma camada é n², em que n é o número quântico principal da camada.

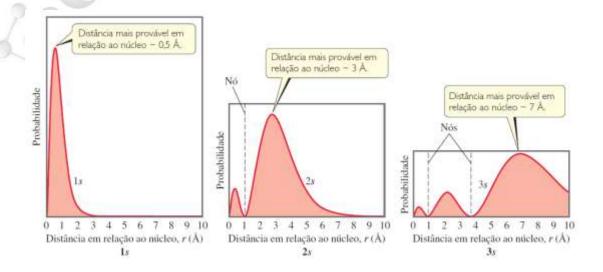
Tabela 6.5	Relação entre valores de n	lematén - 4

N	Possiveis valores de /	Designação da subcamada	Possiveis valores de m <sub>I</sub>	Número de orbitáis na subcamada	Número total de orbitais na camada
1	0	15	0	1	1
2	0	25	0	1	
	1	2р	1, 0, -1	3	4
3	0	3s	0	1	
	1	30	1, 0, -1	3	
	2	3 <i>d</i>	2, 1, 0, -1, -2	5	9
4	0	45	0	1	
	1	4p	1, 0,-1	3	
	2	4d	2, 1, 0, -1, -2 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	5	
	3	4/	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7	16



- O orbital 1s é que ele tem uma simetria esférica em outras palavras, a densidade eletrônica a uma determinada distância do núcleo é sempre igual, independentemente da direção tomada a partir do núcleo. Todos os outros orbitais s (2s, 3s, 4s etc.) também apresentam simetria esférica centrada no núcleo. Como os orbitais s diferem quando o valor de n muda?
- As densidades de probabilidade radial, ou seja, a probabilidade de o elétron estar a uma distância específica do núcleo resulta numa função de probabilidade radial do orbital.

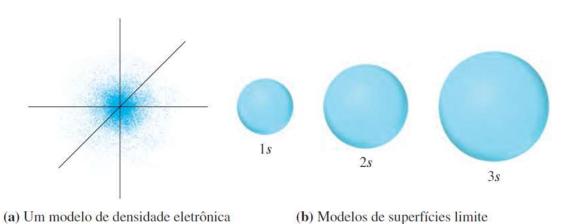




 Três características desses gráficos são significativas: o número de picos, o número de pontos em que a função de probabilidade é igual a zero (chamados nós) e a largura da distribuição, oferecendo uma noção do tamanho do orbital.

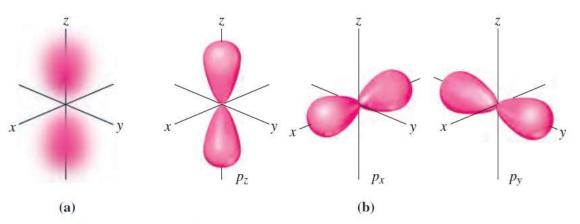


Um método amplamente utilizado de representação da forma do orbital é a ilustração de uma superfície limite, incluindo uma porção substancial da densidade eletrônica do orbital. Esse tipo de desenho é chamado de representação de superfície limite, e as representações de superfícies limite dos orbitais s são esferas.





 Os orbitais p são aqueles para os quais l = 1. Cada subcamada p tem três orbitais que correspondem aos três valores permitidos de m<sub>l</sub>: -1, 0 e 1. A distribuição de densidade eletrônica está concentrada em duas regiões ao lado do núcleo, separada por um nó localizado no núcleo.



**Figura 6.23 Os orbitais** *p.* (a) Distribuição da densidade eletrônica de um orbital 2*p.* (b) Representações de superfícies limite dos três orbitais *p.* O subscrito na classificação do orbital indica o eixo ao longo do gual o orbital se encontram.



Quando n é igual ou maior que 3, temos os orbitais d (em que I = 2). Existem cinco orbitais 3d, cinco orbitais 4d, e assim por diante. Isso acontece porque, em cada camada, há cinco valores possíveis para o número quântico m<sub>I</sub>: -2, -1, 0, 1 e 2. Os diferentes orbitais d em uma determinada camada têm formas e orientações diferentes no espaço.

Quando n e igual ou maior que 4, ha sete orbitais f equivalentes (para os quais I = 3). As formas dos orbitais f são ainda mais complicadas que as dos orbitais d e não serão abordadas aqui.

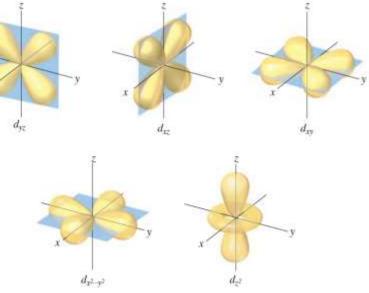


Figura 6.24 Representações de superficies limite dos cinco orbitais d.

## **Átomos polieletrônicos**



No hidrogênio, a energia de um orbital depende apenas do seu número quântico principal, n.
 Em um átomo polieletrônico, contudo, as energias das várias subcamadas em uma determinada camada são diferentes devido à repulsão entre os elétrons.

Em um átomo polieletrônico, para um dado valor de n, a energia de um orbital aumenta com

o aumento do valor de l.

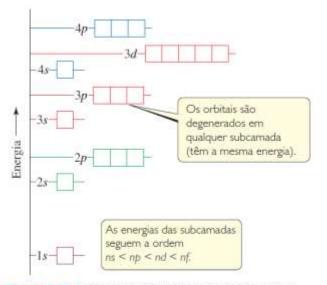


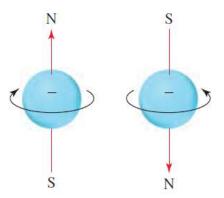
Figura 6.25 Ordenamento dos níveis de energia dos orbitais em um átomo polieletrônico.

## **Átomos polieletrônicos**

 $-\frac{1}{2}$ .



Os elétrons possuem uma propriedade intrínseca, chamada spin eletrônico, que faz com que cada elétron se comporte como uma pequena esfera que gira em torno do seu próprio eixo.
 Essa observação levou à atribuição de um novo número quântico ao elétron, o número quântico magnético do spin, ou m<sub>s</sub>. Dois valores possíveis são permitidos para o ms, + ½ ou



**Figura 6.26 Spin eletrônico.** O elétron se comporta como se estivesse girando ao redor de um eixo, gerando, assim, um campo magnético cuja direção depende do sentido da rotação. As duas direções do campo magnético correspondem aos dois valores possíveis para o número quântico do spin,  $m_s$ .

## **Átomos polieletrônicos**



- Em 1925, o físico austríaco Wolfgang Pauli determinou o princípio que rege a disposição dos elétrons em átomos polieletrônicos.
- O princípio de exclusão de Pauli estabelece que nenhum par de elétrons em um átomo pode ter o mesmo conjunto de quatro números quânticos n, l, m<sub>l</sub> e m<sub>s</sub>.
   Assim, dois elétrons só podem ocupar o mesmo orbital se, pelo menos, cada um deles tiver um valor diferente de m<sub>s</sub>. Como há apenas dois desses valores, concluímos que um orbital pode ter no máximo dois elétrons, que devem ter spins opostos.
- Conhecendo as energias relativas dos orbitais e o princípio de exclusão de Pauli,
   pode-se considerar a disposição dos elétrons nos átomos.



- A forma como os elétrons estão distribuídos entre os vários orbitais de um átomo é chamada de configuração eletrônica. A configuração eletrônica mais estável chamada de configuração do estado fundamental é aquela em que os elétrons estão nos estados com as menores energias possíveis.
  - Os orbitais são ocupados em ordem crescente de energia, com no máximo dois elétrons por orbital. Vamos utilizar o diagrama de orbital para representar a configuração do Lítio. Cada orbital é indicado por um caixinha e cada elétron por uma meia seta. A meia seta que aponta para cima (*spin-up*) representa um elétron com um número quântico de spin magnético positivo, e a meia seta que aponta para baixo (*spin-down*) representa um elétron com um número quântico de spin magnético negativo.



 Elétrons com spins opostos estão emparelhados quando se encontram no mesmo orbital; um elétrons está desemparelhado quando não está acompanhado de outro de spin oposto.

- Com o carbono, deparamo-nos com uma nova situação. Sabemos que o sexto elétron deve ser colocado em um orbital 2p. No entanto, esse novo elétron precisa ser colocado no orbital 2p que já tem um elétron, ou em um dos outros dois orbitais 2p?
- Essa pergunta é respondida pela **regra de Hund**, a qual determina que, para orbitais degenerados, a menor energia é alcançada quando o número de elétrons que têm o mesmo spin é maximizado.



 A regra de Hund é baseada, em parte, no fato de que os elétrons se repelem. Ao ocupar orbitais diferentes, os elétrons permanecem o mais longe possível uns dos outros, minimizando, assim, a repulsão entre eles.

Tabela 6.3 Configurações eletrônicas de diversos elementos mais leves.

Elemento	Total de elétrons	Diagrama de orbital	Configuração eletrônica
		1s 2s 2p 3s	
Li	3	1 1	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>
Be	4	1 1	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>
В	5	1 1 1	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>
С	6	14 14 1 1	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
N	7	11 11 1 1	15 <sup>2</sup> 25 <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>
Ne	10	11 11 11 11 11	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
Na	11	11 11 11 11 1	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$



- A configuração eletrônica condensada de um elemento é a configuração eletrônica do gás nobre mais próximo de menor número atômico, representada por seu símbolo químico entre chaves, mais os elétrons da camada mais externa.
- Referimo-nos aos elétrons representados pelo símbolo entre chaves como o caroço de gás nobre do átomo. Elétrons das camadas mais internas costumam ser chamados de elétrons do caroço.
- Os elétrons da camada mais externa são aqueles que participam das ligações químicas, chamados de elétrons de valência.
- Vejamos o exemplo do Lítio novamente:

Li: [He]2s<sup>1</sup>



- Depois do preenchimento completo do orbital 4s (isso ocorre no átomo de cálcio), o próximo conjunto de orbitais a ser preenchido é o 3d. Começando com o escândio e seguindo até o zinco, os elétrons são adicionados aos cinco orbitais 3d, até que estes estejam completamente preenchidos. Assim, o quarto período da tabela periódica tem dez elementos a mais que os dois anteriores.
  - Esses dez elementos são conhecidos como **elementos de transição** ou **metais de transição**. As configurações eletrônicas condensadas e as representações correspondentes de diagramas de orbitais de dois elementos de transição são as seguintes:

    45 3d



• Chamamos os 14 elementos que cujos orbitais 4f são preenchidos de **lantanídeos** ou **terras raras**. Esses elementos são posicionados abaixo dos outros na tabela para evitar que ela fique larga demais. Como as energias dos orbitais 4f e 5d são bastante semelhantes, as configurações eletrônicas de alguns lantanídeos envolvem elétrons 5d.

$$[Xe]6s^25d^1$$
  $[Xe]6s^25d^14f^1$   $[Xe]6s^24f^3$   
Lantânio Cério Praseodímio

• O último período da tabela periódica começa com o preenchimento dos orbitais 7s. Em seguida, os **actinídeos** têm os orbitais 5f preenchidos, dos quais o urânio (U, elemento 92) e o plutônio (Pu, elemento 94) são os mais conhecidos. Todos os elementos actinídeos são radioativos, e a maioria não é encontrada na natureza..

# Configurações eletrônicas e tabela periódica



Caraço de gás nobre

A tabela periódica é o melhor guia para saber a ordem em que os orbitais são preenchidos.

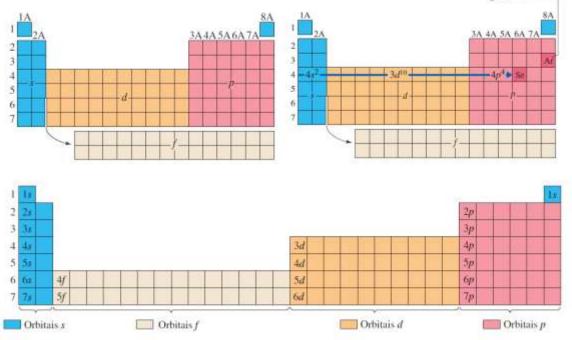


Figura 6.30 Regiões da tabela periódica. A ordem em que os elétrons são posicionados nos orbitais é vista da esquerda para a direita com início no canto superior esquerdo.

# Configurações eletrônicas e tabela periódica



- Os elementos dos blocos s e p juntos formam os **elementos representativos**, também chamados de **elementos do grupo principal**.
- Os elementos das duas linhas beges, que contêm 14 colunas, são aqueles em que a valência dos orbitais f são preenchidos e compõem o bloco f. Consequentemente, esses elementos são chamados de **metais do bloco f**.
- Lembre-se de que 2, 6, 10 e 14 são os números de elétrons que podem preencher respectivamente as subcamadas s, p, d e f. Assim, o bloco s tem duas colunas, o bloco p, 6, o bloco d, 10 e o bloco f, 14. Lembre-se também de que 1s é a primeira subcamada s, 2p é a primeira subcamada p, 3d é a primeira subcamada d e 4f é a primeira subcamada f. A partir desses dados, você pode escrever a configuração eletrônica de um elemento apenas com base em sua posição na tabela periódica.