## Capítulo 1- Estrutura atómica

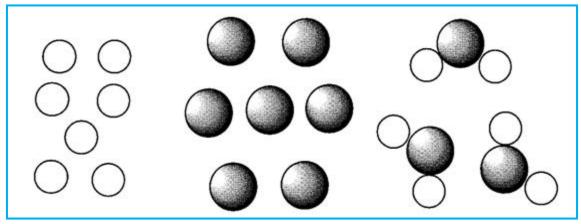
- 1.1- A estrutura da matéria
- 1.2- A estrutura dos átomos
- 1.3- A estrutura eletrónica dos átomos
  - 1.3.1- Números quânticos
  - 1.3.2- Orbitais atómicas
  - 1.3.3- As energias das orbitais
    - i) Átomos (ou iões) com um único eletrão
    - ii) Átomos polieletrónicos
  - 1.3.4- Configuração eletrónica
  - 1.3.5- Efeito de blindagem em átomos polieletrónicos

#### 1.1- A estrutura da matéria

A Teoria Atómica de Dalton (1766-1844) é baseada nas seguintes hipóteses:

- i) Os elementos são constituídos por partículas muito pequenas chamadas átomos. Todos os átomos dum dado elemento são idênticos, com o mesmo tamanho, massa e propriedades químicas. Os átomos de diferentes elementos diferem entre si em pelo menos uma propriedade.
- ii) Os compostos são constituídos por átomos de mais de um elemento. Em qualquer composto a razão entre o n° de átomos de 2 elementos constituintes é um n° inteiro, ou então uma fração simples.

Todas as reações químicas consistem na separação, combinação ou rearranjo de átomos, mas nunca na criação ou destruição destes.



Segundo a teoria atómica de Dalton o átomo define-se como a menor porção de um elemento que pode participar numa combinação química. Para Dalton os átomos não têm estrutura. São "indivisíveis" e "indestrutíveis".

Posteriormente estudos iniciados em 1850 e que prosseguiram até ao século XX, vieram mostrar a existência de uma estrutura interna do átomo.

A descoberta de novos elementos, e o estudo comparativo de propriedades : físicas e químicas dos elementos (compostos que formam e capacidade de combinação) veio sugerir a existência de uma estrutura atómica.

O modelo atual do átomo foi introduzido por Rutherford (1910):

Considerava-se que o átomo era constituído por um núcleo positivo muito pequeno, ocupando apenas cerca de 10<sup>-13</sup> do volume total, mas onde se concentrava quase toda a massa, e por uma região rarefeita, onde se distribuiam os

Verifica-se que um raio atómico típico é 100 pm (1 picómetro =  $1x10^{-12}$  m), sendo o raio nuclear da ordem de  $5x10^{-3}$  pm.

3

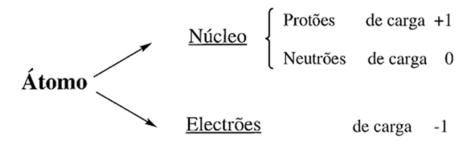


Tabela 1- Massa e carga de partículas subatómicas.

Carga				
Partícula	Massa (a)	Coulomb	Unidade	
Particula	Massa (g)	Coulomb	de carga	
Eletrão	9,1095 x 10 <sup>-28</sup>	-1,6022 x 10 <sup>-19</sup>	-1	
Protão	1,67252 x 10 <sup>-24</sup>	+1,6022 x 10 <sup>-19</sup>	+1	
Neutrão	1,67495 x 10 <sup>-24</sup>	0	0	

Ficando os protões e neutrões no núcleo interior do átomo, e os eletrões na parte exterior, deverão ser estes os responsáveis principais pelas reações químicas, isto é "separação, combinação ou rearranjo de átomos" originando novos compostos.

#### 1.3- A estrutura eletrónica dos átomos

Em Mecânica Quântica, o comportamento dos eletrões é descrito por uma função, ψ, função de onda, caracterizada por 4 parâmetros que são os números quânticos. A função de onda (ψ) de um eletrão num átomo é denominada orbital ou orbital atómica para distinguir da descrição clássica de partículas que se movem segundo orbitas.

A nível atómico os eletrões não se deslocam segundo orbitas (não existem orbitas). Quando dizemos que um eletrão se encontra numa determinada orbital, isso significa que a probabilidade de localizar o eletrão no espaço é descrita pelo quadrado da função de onda.

A densidade eletrónica dá-nos a probabilidade de um eletrão poder ser encontrado numa determinada região dum átomo. O quadrado da função de onda,  $\psi^2$ , define a distribuição da densidade eletrónica.

#### 1.3.1- Números quânticos

Em **Mecânica Quântica** são necessários **3 números quânticos** para descrever a distribuição tanto dos eletrões em átomos de hidrogénio como noutros átomos. São usados para descrever as **orbitais atómicas** e para caraterizar os eletrões que nelas se encontram.

Estes números resultam da solução matemática da **Equação de Schrodinger** para o átomo de hidrogénio.

- -número quântico principal: n
- -número quântico de momento angular (também chamado azimutal):
- -número quântico magnético: m<sub>1</sub>

Um quarto número quântico – número quântico de spin – descreve o comportamento específico de cada eletrão e completa a descrição dos eletrões nos átomos.

Os **3 primeiros** estão relacionados com a **energia, a forma e a distribuição espacial**, e o **quarto** relacionado com **as propriedades magnéticas** intrínsecas.

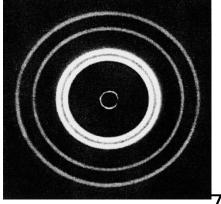
# Equação de Onda de Schrodinger

Em 1926, Schrodinger escreveu uma equação que descrevia simultaneamente a natureza ondulatória e corpuscular do eletrão.

A função de onda  $\Psi$  (psi) descreve:

- Energia de  $e^-$  com uma dada  $\Psi$ ,
- 2. Probabilidade de encontrar e<sup>-</sup> num dado volume do espaço.

A equação de Schrodinger apenas pode ser resolvida com exatidão para o átomo de hidrogénio.



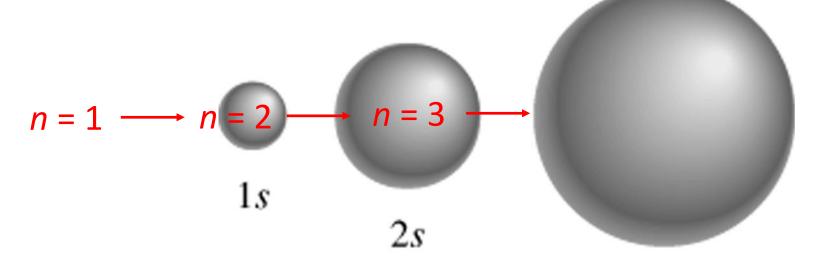
# Equação de Onda de Schrodinger

$$\Psi = fn(n, l, m_l, m_s)$$

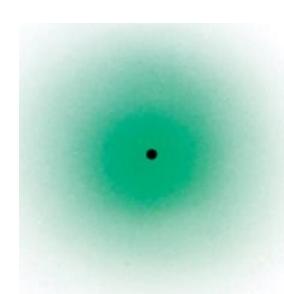
*n* = número quântico principal

$$n = 1, 2, 3, 4, ....$$

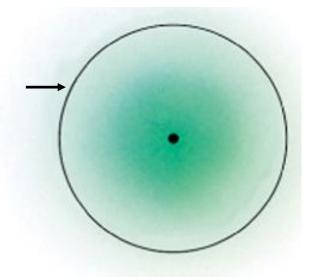
distância de e a partir do núcleo

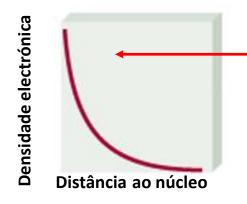


3s



Onde se encontra 90% da densidade electónica.





A densidade electrónica (orbital 1s) diminui rapidamente à medida que a distância ao núcleo aumenta.

#### **Orbitais** s

- (a) Representação da densidade eletrónica da orbital 1s do hidrogénio em função da distância ao núcleo. A densidade eletrónica decresce rapidamente à medida que a distância ao núcleo aumenta.
- (b) Diagrama da superfície fronteira da orbital 1s do hidrogénio.

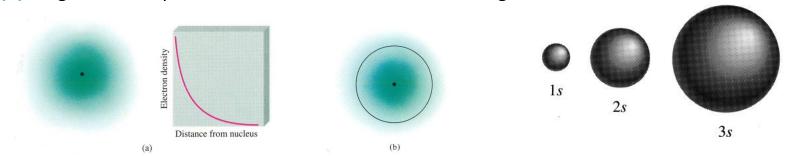


Diagrama da superfície fronteira – engloba cerca de 90% da densidade eletrónica total numa orbital.

Diagramas de superfície fronteira das orbitais 1s, 2s e 3s do hidrogénio. Cada esfera contém cerca de 90% da densidade eletrónica total.

Todas as orbitais s têm forma esférica mas diferem no tamanho que aumenta à medida que aumenta o n° quântico principal.

As características mais importantes das orbitais atómicas são a suas formas e dimensões relativas que podem ser adequadamente representadas pelos diagramas de orbital fronteira.

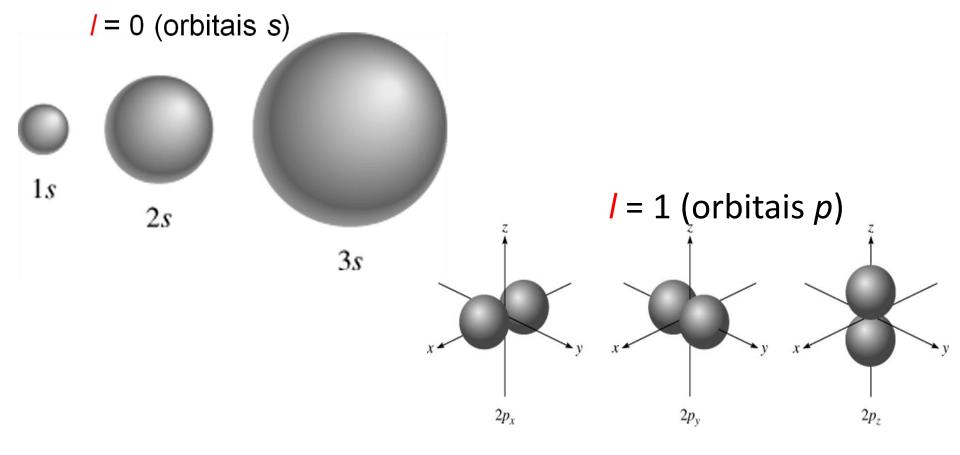
# Equação de Onda de Schrodinger

$$\Psi$$
= fn(n,  $I$ ,  $m_I$ ,  $m_S$ )

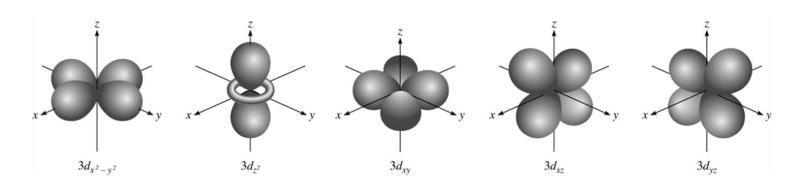
/ número quântico de momento angular

para um dado valor de n, l = 0, 1, 2, 3, ..., n – 1

Dão forma ao «volume» do espaço que o *e*<sup>-</sup> ocupa



# *l* = 2 (orbitais *d*)



#### O número quântico principal (n)

- pode ter como valores os números inteiros :

-está relacionado com a distância média do eletrão ao núcleo numa determinada orbital. Quanto > for **n**, maior é a distância média dum eletrão numa orbital ao núcleo. **Define o "nível" de energia ou "camada".** 

#### O número quântico de Momento Angular (&)

-os valores de  $\ell$  dependem dos valores do número quântico principal n. Os valores possíveis são os números inteiros de 0 a (n-1):  $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ 

-referido como "sub-nível" ou sub-camada de energia está relacionado com a "forma" das orbitais.

- o valor de ℓ é geralmente designado pelas letras : s, p, d, ..... da seguinte maneira:

e	0	1	2	3	4	5
Designação	S	р	d	f	g	h
da orbital						

#### O número quântico Magnético (m<sub>e</sub>)

- descreve a orientação da orbital no espaço
- depende do valor de ℓ. Para um dado valor de ℓ há (2ℓ + 1) valores inteiros de m<sub>ℓ</sub>, cujos valores são:

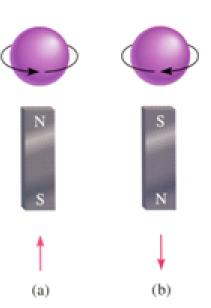
$$m_e = -\ell (-\ell + 1), 0, (+\ell - 1), + \ell$$

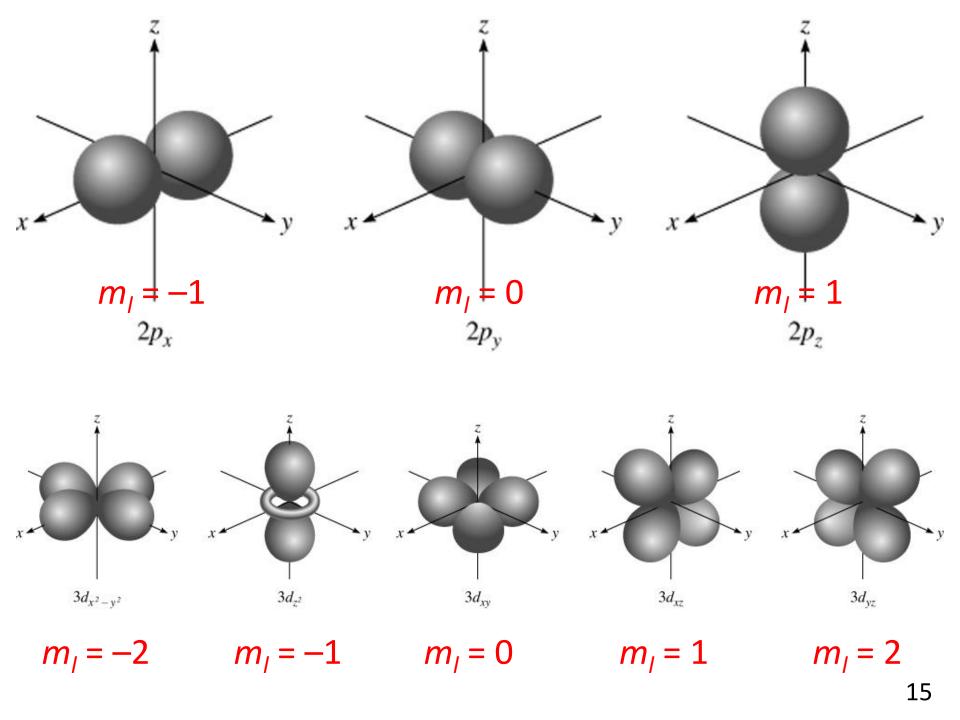
### O número quântico de spin eletrónico (m<sub>s</sub>)

Spins de um electrão com (a) sentido contrário ao dos ponteiros do relógio e com (b) o sentido dos ponteiros do relógio.

As setas para cima e para baixo são usadas para representar os dois sentidos de spin.

- corresponde ao movimento giratório do electrão (spin electrónico)
- os valores possíveis são:
  +1/2, -1/2



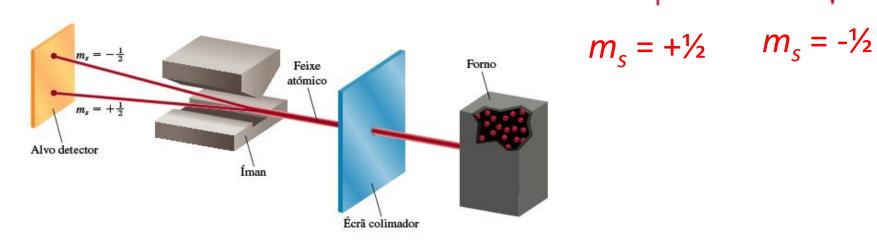


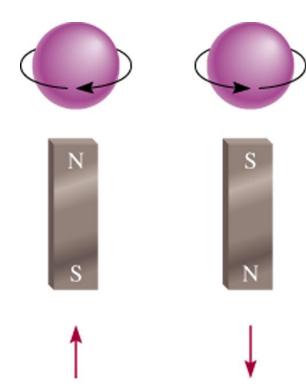
# **Equação de Onda de Schrodinger**

$$\Psi = fn(n, l, m_l, m_s)$$

 $m_s$  número quântico de spin

$$m_s = +\frac{1}{2} ou -\frac{1}{2}$$





#### 1.3.2- Orbitais atómicas

Nível – eletrões de um átomo com o mesmo valor de n

Subnível − eletrões de um átomo com valores de n e € iguais

Orbital – eletrões de um átomo com valores de n , ℓ e m iguais

A tabela seguinte mostra a relação entre os números quânticos e as orbitais atómicas.

n	e	me	n° de orbitais	Designação das orbitais
1	0	0	1	<b>1</b> s
2	0	0	1	<b>2</b> s
	1	-1, 0, 1	3	$2p_x, 2p_y, 2p_z$
3	0	0	1	3s
	1	-1, 0, 1	1	$3p_x$ , $3p_y$ , $3p_z$
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5	3d <sub>xy</sub> , 3d <sub>yz</sub> , 3d <sub>xz</sub> , 3dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , 3dz <sup>2</sup>

# Equação de Onda de Schrodinger

$$\Psi = fn(n, l, m_l, m_s)$$

A existência (e a energia) de um eletrão num átomo pode apenas ser descrita por uma  $\acute{u}$ nica função de onda  $\Psi$ .

**Princípio de exclusão de Pauli** — nenhum par de eletrões num átomo pode ter os quatro números quânticos iguais.



Cada lugar tem uma identificação única (E5, R12, S8).

Cada lugar pode apenas ser ocupado por um indivíduo ao mesmo tempo.

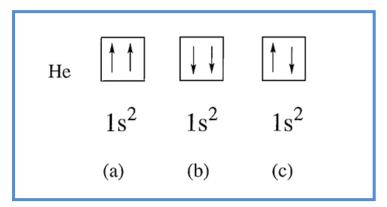
## O Princípio de Exclusão de Pauli

Como devemos escrever a configuração eletrónica em átomos com mais do que 1 eletrão? Nestes casos usamos como guia o Princípio de Exclusão de Pauli:

#### Nenhum par de eletrões num átomo pode ter os 4 n° quânticos iguais.

**Exemplo:** O átomo de hélio que tem 2 eletrões.

As 3 maneiras possíveis de colocar 2 eletrões numa orbital 1s são as seguintes:



Os diagramas (a) e (b) não estão de acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli. Em (a) ambos os eletrões têm o mesmo spin (virado para cima) e teriam os n° quânticos (1, 0, 0, +1/2), em (b) ambos os eletrões têm o spin virado para baixo e teriam os n° quânticos (1, 0, 0, -1/2). Apenas (c) está correto visto que um dos eletrões tem os n° quânticos (1, 0, 0, + 1/2) e o outro (1, 0, 0, -1/2).

# **Equação de Onda de Schrodinger**

$$\Psi = fn(n, l, m_l, m_s)$$

Camada — eletrões com o mesmo valor de n

Subcamada — eletrões com os mesmos valores de n e l

Orbital — eletrões com os mesmos valores de n,  $l \in m_l$ 



#### Quantos eletrões se podem alojar numa orbital?

Se n, l e  $m_l$  são fixos, então  $m_s = \frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ 

$$\Psi = (n, l, m_l, \frac{1}{2})$$
 ou  $\Psi = (n, l, m_l, -\frac{1}{2})$ 

Uma orbital pode alojar 2 eletrões



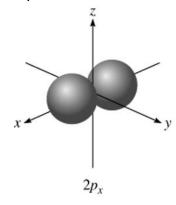
#### Quantas orbitais 2p existem num átomo?

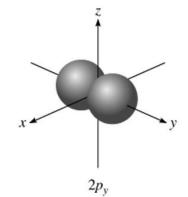


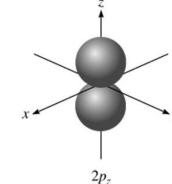
Se 
$$l = 1$$
, então  $m_l = -1$ , 0 ou +1

2*p* 

3 orbitais









### Quantos eletrões podem ser colocados na subcamada 3d?

$$n = 3$$

Se 
$$I = 2$$
, então  $m_I = -2$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$  ou  $+2$ 

3*d* 

**5 orbitais** que podem conter um total de  $10 e^{-}$ 

## 1.3.3- As energias das orbitais

i) Energia das orbitais num átomo ou ião com um único electrão

A energia apenas depende do número quântico principal n

4s - 4p - - - 4d - - - - 4f - - - - -

3s - 3p - - - 3d - - - - - - n = 3

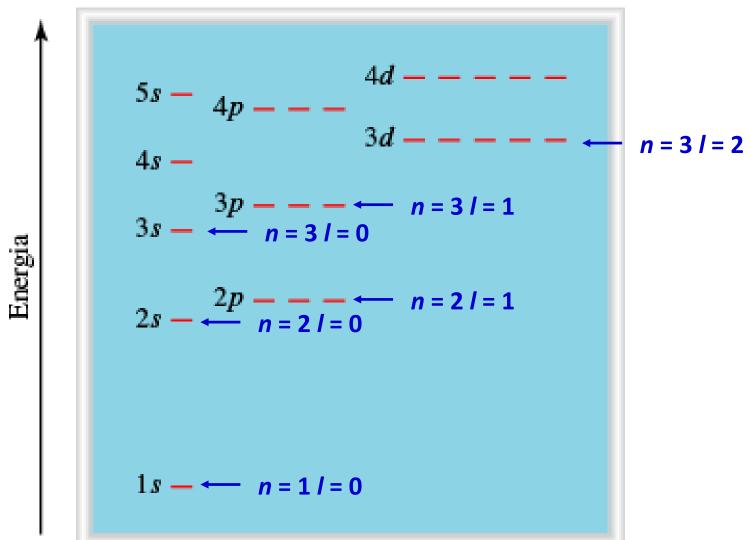
 $2s - 2p - - - \longrightarrow n = 2$ 

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

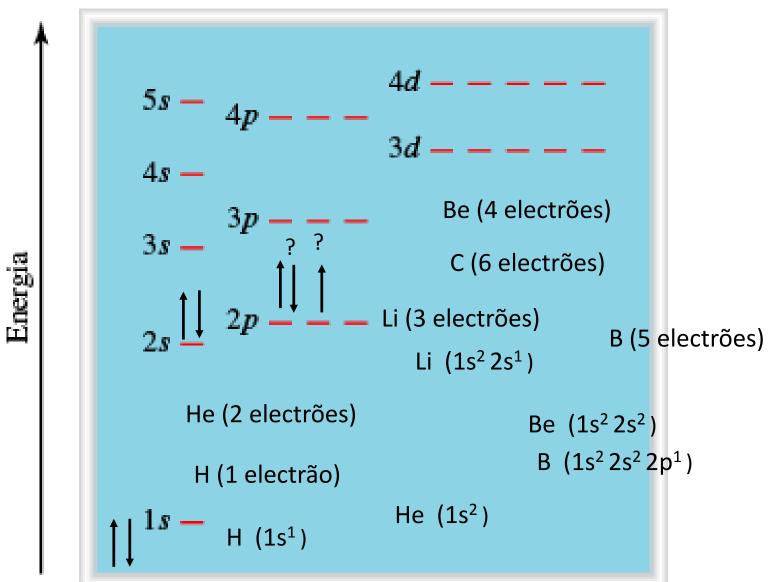
$$1s - \leftarrow n = 1$$

#### ii) Energia das orbitais num átomo com vários eletrões

#### A energia depende de *n* e *l*

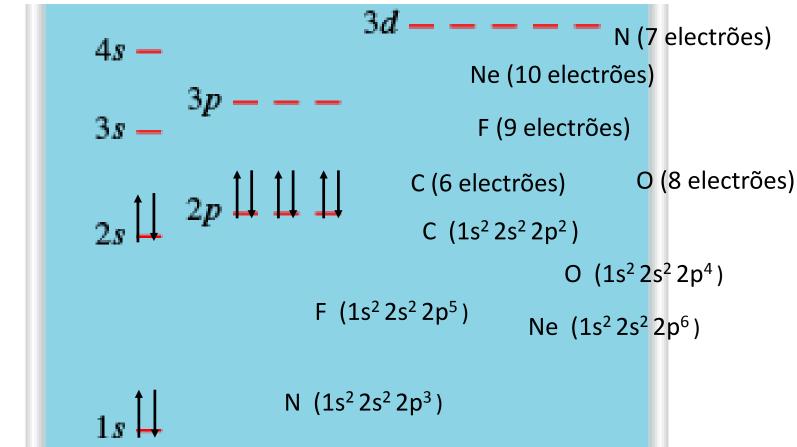


# Preenchimento de orbitais com energia mais baixa (*Princípio de Aufbau*)



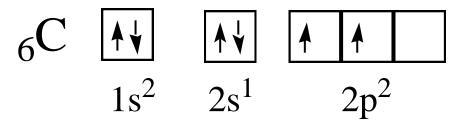


O arranjo mais provável de electrões em subcamadas é aquele que contém o maior múmero de spins paralelos (Regra de Hund).

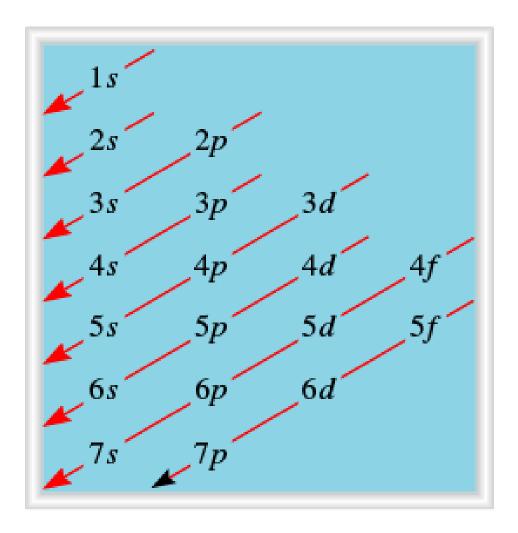


### **Exemplo:** Qual o diagrama de orbitais do <sub>6</sub>C?

- nenhuma hipótese viola o Princípio da Exclusão de Pauli
- apenas (c) obedece à regra de Hund
- o diagrama de orbitais do carbono é



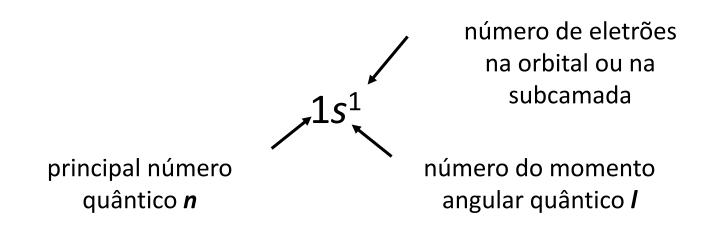
# Ordem das orbitais (preenchimento) num átomo polielectrónico



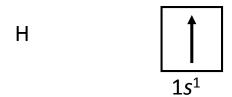
1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s

## 1.3.4- Configuração eletrónica

A *configuração eletrónica* é o modo como os eletrões estão distribuídos pelas várias orbitais atómicas num átomo.

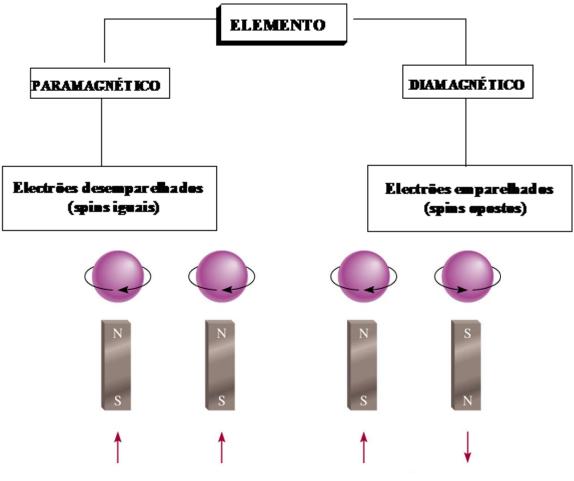


# Diagrama orbital



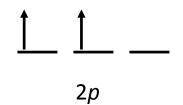
## Regras gerais para distribuir eletrões pelas orbitais atómicas

- ▶1) Os eletrões começam a distribuir-se pela orbital de menor energia 1s.
- >2) Cada orbital comporta apenas dois eletrões com spins opostos (Princípio de Exclusão de Pauli).
- >3) Quando as orbitais de menor energia estiverem completas, passa-se para a orbital de energia seguinte.
- $\triangleright$ 4) Em orbitais de energia igual (por exemplo  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ ), começa-se por colocar um eletrão em cada orbital com spins paralelos. De seguida emparelham-se os eletrões (regra de Hund).



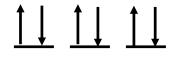
#### **Paramagnético**

electrões não emparelhados



#### Diamagnético

todos os electrões estão emparelhados



2*p* 

**Exercício:** Escreva as configurações dos seguintes átomos e determine se são diamagnéticos ou paramagnéticos.

$$_{7}$$
N  $_{8}$ O  $_{9}$ F

Em átomos polieletrónicos, a representação da configuração eletrónica pode ser simplificada considerando que existe um cerne de gás nobre que é representado entre parêntesis reto (He, Ne, Ar, ...), seguido pelos símbolos correspondentes às camadas de valência.

<sub>3</sub> Li	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	ou	[He] 2s <sup>1</sup>
<sub>7</sub> N	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	ou	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>
<sub>11</sub> Na	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>	ou	[Ne] 3s <sup>1</sup>

#### Configuração eletrónica de iões

[Ne] ou  $1s^2 2s^2 2p^6$ [Ne] 3s<sup>1</sup> Na Na⁺ [Ar] 4s<sup>2</sup> Ca<sup>2+</sup> [Ar] ou  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ Ca F  $1s^2 2s^2 2p^5$ 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> ou [Ne] F- $1s^2 2s^2 2p^4$  $\mathbf{O}$  $\Omega^{2-}$ 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> ou [Ne]

#### Partículas isoeletrónicas

Átomos ou iões que têm o mesmo nº de eletrões e, por conseguinte, a mesma configuração eletrónica.

Exemplo:

Na<sup>+</sup> F<sup>-</sup> Ne



#### Qual é a configuração electrónica do Mg?

Mg 12 electrões

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$$

$$2 + 2 + 6 + 2 = 12$$
 electrões

Abreviado [Ne]3s<sup>2</sup>



## Quais são os números quânticos possíveis para o último eletrão (mais afastado do núcleo) no CI?

**Cl** 17 electrões

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$$

$$2 + 2 + 6 + 2 + 5 = 17$$
 eletrões

O último eletrão é adicionado à orbital 3*p* 

$$n = 3$$

$$I = 1$$

$$n = 3$$
  $l = 1$   $m_1 = -1$ , 0 ou +1  $m_s = \frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ 

$$m_s = \frac{1}{2}$$
 ou  $-\frac{1}{2}$ 

[Xe]6s24f145d4

[Kr]5s1

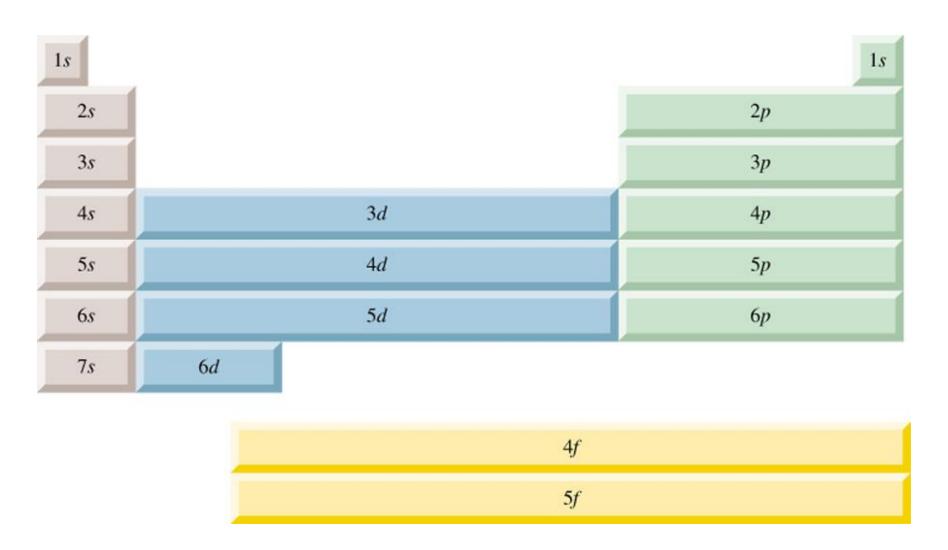
Rb

74

w

37

# Subcamada mais afastada do núcleo preenchida com eletrões



### Efeito de blindagem em átomos polieletrónicos

#### Porque razão a energia da orbital 2s é menor que a da orbital 2p?

As orbitais 2s e 2p são maiores que a orbital 1s e um eletrão nestas orbitais passará mais tempo longe do núcleo. Os eletrões na orbital 1s vão atenuar a atração que o eletrão na orbital 2s ou 2p sente, ou seja, o eletrão 2s ou 2p vai estar "blindado" da força atrativa do núcleo pelos eletrões 1s => o efeito de blindagem reduz a atração entre o núcleo e os eletrões 2s ou 2p.

- ➤ Por outro lado, e devido à forma das orbitais, um eletrão 2s passa mais tempo perto do núcleo do que um eletrão 2p, logo sente-se mais atraído pelo núcleo.
- ➤ Como a estabilidade de um eletrão é determinada pela força com que este é atraído pelo núcleo então o eletrão 2s terá uma menor energia (+ estável) que o eletrão 2p.
   Ou dizendo de outra forma: é necessária uma menor energia para remover um eletrão 2p do que um eletrão 2s.